

Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente

Compiladores:
Virginia Aparicio, Eduardo De Gerónimo,
Keren Hernández Guijarro, Débora Pérez,
Rocío Portocarrero, Claudia Vidal

INTA Ediciones

Colección INSTITUCIONAL

Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente

Año 2015

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria

Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente

1ª ed. Balcarce, Buenos Aires; Famaillá, Tucumán; Reconquista, Santa Fe.
Ediciones INTA, 2015. 73 p.

ISBN 978-987-521-665-5

1. SUELOS. 2. PLAGUICIDAS. 3. DEGRADACIÓN MICROBIOLÓGICA.
4. RETENCIÓN. 5. TRANSPORTE VERTICAL.

CDD 632.95

Ediciones INTA, 2015
Cantidad de ejemplares: 100

IMPRENTA ´EL VIKINGO´
Diciembre 2015

Compiladores

Ing. Agrónoma (Dra) Virginia Aparicio
Bioquímico (Dr) Eduardo De Gerónimo
Lic. en Microbiología (Ms C) Keren Hernández Guijarro
Lic. en Cs. Biológicas (Dra) Débora Pérez
Ing. en Recursos Naturales (Ms C) Rocío Portocarrero
Ing. Agronóma (Esp Riego) Claudia Vidal

Revisores

Ing. Agrónomo (PhD) José Luis Costa
Ing. Agrónomo (PhD) Adrián Andriulo

Índice

Lista de Figuras

Lista de Tablas

Prólogo

Este documento surge como una iniciativa del Proyecto Nacional de Suelo del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (PNSuelo-INTA) 1134044: **"Destino ambiental y degradación de los plaguicidas agregados al suelo"**, para poner a conocimiento de los profesionales interesados el estado del arte de la problemática del uso de los plaguicidas en la Argentina.

El año 2015 fue declarado por la Organización de Naciones Unidas como el **AÑO INTERNACIONAL DEL SUELO**. Nuestro aporte para conmemorar esta declaración consistió en la realización de este documento y transferir la información contenida en el mismo a otros colegas de la institución por medio de las Jornadas Regionales de INTA:

- Centro Regional Buenos Aires Sur realizada el 21 de mayo de 2015
- Centro Regional Tucumán - Santiago del Estero realizada el 29 de julio de 2015 y
- Centro Regional Santa Fé realizada el 15 de octubre de 2015

El debate generado en cada una de las Jornadas Regionales nutrió fuertemente la última sección de este documento.

Este documento consta de seis secciones:

- En la primera se ha realizado una breve descripción acerca del Marco Legal Argentino del uso e impacto ambiental de plaguicidas agregados al suelo.
- En la segunda se ha realizado una breve estadística que relaciona la producción agropecuaria nacional y la utilización de plaguicidas, reportando la información generada hasta las campañas del año 2013.
- En la tercera se ha realizado una breve reseña sobre métodos y equipamientos de uso actual para detectar y cuantificar residuos de plaguicidas.
- En las dos secciones siguientes, que forman el cuerpo más robusto de este texto, se ha realizado una recopilación de información científica acerca de la detección de residuos de plaguicidas, de los procesos que sufren los plaguicidas luego de ser aplicados al suelo y el impacto ambiental que se suscita por la incorporación de los mismos al ambiente. La fuente de información citada en estas secciones consta de artículos científicos que han sido publicados hasta la fecha, en revistas nacionales e internacionales con referato, entendiendo de esta manera que se ha cumplido el método científico y se ha llevado a cabo la revisión por parte de pares.
- En la última sección, se ha realizado una integración de la información presentada a modo de consideraciones finales.

Marco Legal Argentino

El desarrollo del conocimiento científico y la toma de conciencia con respecto a la problemática ambiental durante los años 70's, en el plano internacional, y la aparición de hitos legislativos en EE.UU. y diferentes países europeos, fomentaron en Argentina la creación de una Subsecretaría de Recursos Naturales Renovables y la sanción de las primeras leyes de protección de los recursos naturales. En los años 80's, y a pesar del restablecimiento de la democracia y el orden constitucional, las crisis económicas quitaron relevancia a las cuestiones ambientales en la agenda política del gobierno nacional.

La política ambiental impulsada, tanto por el gobierno nacional como por los gobiernos provinciales, durante los años 90's refleja la importancia que el desarrollo sustentable y las cuestiones ambientales alcanzaron a nivel internacional con la cumbre de Río de Janeiro en el año 1992 y la entrada en vigencia de varios tratados internacionales en materia ambiental.

Sin duda, el paso decisivo de esta evolución institucional ambiental en Argentina fue dado con el reconocimiento expreso del derecho a gozar de un ambiente sano y equilibrado junto a la distribución de competencias nación-provincias en materia ambiental y de recursos naturales, plasmado en el Artículo N° 41 de la Constitución Nacional de 1994. Este artículo menciona que ¨***Todos los habitantes gozan del derecho a un ambiente sano, equilibrado, apto para el desarrollo humano y para que las actividades productivas satisfagan las necesidades presentes sin comprometer las de las generaciones futuras, y tienen el deber de preservarlo. El daño ambiental generará, prioritariamente la obligación de recomponer, según lo establezca la ley***¨.

La primera parte del artículo, al reconocer explícitamente el derecho a un ambiente sano en los términos del desarrollo sustentable, sienta las bases de la política ambiental nacional, además de generar el compromiso (para la sociedad y su dirigencia) de cumplir con el mandato emanado de éste "nuevo" derecho humano, creando las herramientas jurídicas para su defensa por parte de la propia ciudadanía.

La reforma de 1994 procura esclarecer el deslinde de competencias en materia ambiental entre la nación y las provincias, dentro de la organización federal que ha adoptado la República Argentina, cuestión históricamente sujeta a rivalidades en cuanto a la potestad sobre los recursos naturales, en materia de dominio y policía.

La facultad de dictar las leyes de presupuestos mínimos es poder delegado a la nación y conferido a ella por la Constitución Nacional (Artículo N° 121), que no puede ser ejercido por las provincias (Artículo N° 126), las que, sin embargo, retienen la responsabilidad primaria y el poder de policía

sobre sus recursos naturales.

Sintéticamente, ***las atribuciones delegadas por las provincias a la nación*** podrían resumirse en las siguientes:

- ***Dictar las leyes de presupuestos mínimos***;
- ***Coordinar la elaboración de la política ambiental entre la nación, las provincias y la Ciudad Autónoma de Bs. As., a través del Consejo Federal del Medio Ambiente (COFEMA).***

El COFEMA se ha convertido en el organismo clave para la formulación de las políticas ambientales. Prueba de ello es el hecho de que todas las normas de presupuestos mínimos sancionadas hasta la fecha (con la excepción de la ley de aguas) han asignado al COFEMA funciones relevantes en cuanto a la concertación de las políticas o en las tareas de reglamentación. Sin embargo, el COFEMA carece de facultades jurídicas para hacer cumplir las normas de presupuestos mínimos y depende, por lo tanto, de la aplicación concreta por parte de las respectivas administraciones provinciales con competencia ambiental o de la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable (SAyDS) en aquellos casos donde corresponde la jurisdicción federal.

Consideraciones generales y definición de presupuesto mínimo

Una de las leyes de presupuestos mínimos de mayor importancia para el diseño de políticas activas en materia de uso sustentable de los recursos naturales en el ámbito rural, es la Ley General del Ambiente N° 25.675 (LGA) del año 2002. Esta norma contiene los principios que deben orientar la política ambiental nacional, sirviendo además como sustento jurídico para muchos instrumentos económicos y las demás herramientas de derecho privado.

La LGA es una ley marco ambiental que contempla los lineamientos del Artículo N° 41 de la Constitución Nacional. La LGA deberá ser complementada con otras normas más específicas de acuerdo a las necesidades y requerimientos del desarrollo sustentable, como así también las actualizaciones permanentes debido al dinamismo de la cuestión ambiental.

<u>Principios:</u>

- **Congruencia:** las legislaciones provincial y municipal referidas a lo ambiental deberán ser adecuadas a la LGA, caso contrario prevalece la LGA.
- **Prevención:** las causas y las fuentes de los problemas ambientales se atenderán en forma prioritaria e integrada.
- **Precautorio:** cuando haya peligro de daño grave o irreversible, la ausencia de información o certeza científica no deberá utilizarse como razón para postergar las medidas eficaces, en función

de los costos, para impedir la degradación del medio ambiente.

- **Equidad intergeneracional:** los responsables de la protección ambiental deberán velar por el uso y goce apropiado del ambiente por parte de las generaciones presentes y futuras.
- **Progresividad:** los objetivos ambientales deberán ser logrados en forma gradual. Las metas que ya estén logradas no pueden echarse atrás, no se puede retroceder sobre lo logrado. Esto es importante en términos de la seriedad de los estudios ambientales y de las medidas tomadas.
- **Responsabilidad:** el generador de efectos degradantes, actuales o futuros, es responsable de los costos de las acciones preventivas y correctivas de recomposición, sin perjuicio de la vigencia de los sistemas de responsabilidad ambiental que correspondan.
- **Subsidiariedad:** La Nación a través de distinas instancias de administración pública, tiene la obligación de colaborar, y de ser necesario, participar en forma complementaria en el accionar de los particulares en la preservación y protección ambientales.
- **Sustentabilidad:** El desarrollo económico, social y el aprovechamiento de los recursos naturales deberán realizarse a través de una gestión apropiada del ambiente, de manera que no comprometa las posibilidades de las generaciones presentes y futuras.
- **Solidaridad**: La nación y los estados provinciales serán responsables de la prevención y mitigación de los efectos ambientales transfronterizos adversos de su propio accionar, así como de la minimización de los riesgos ambientales sobre los sistemas ecológicos compartidos.
- **Cooperación:** Los recursos naturales y los sistemas ecológicos compartidos serán utilizados en forma equitativa y racional. El tratamiento y mitigación de las emergencias ambientales de efectos transfronterizos serán desarrollados en forma conjunta.

Existen otras Leyes Nacionales que están en relación al impacto ambiental de sustancias químicas, la Ley Nacional N° 24.051 de **Residuos Peligrosos**, en la que se mencionan algunos agroquímicos y las Leyes Nacionales de agroquímicos, N° 18.073, 18 796 y 20418, que se detallan a continuación:

- Ley Nacional N° 18073: **Prohibición de sustancias para el tratamiento de praderas naturales o artificiales y para el tratamiento de algunas especies animales.**

Esta Ley fue sancionada el 20/01/1969; promulgada el 20/01/1969 y publicada el 27/03/1969.

Artículo N° 1: - Prohíbese el uso de las siguientes sustancias:

a) Para el tratamiento de praderas naturales o artificiales: Dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorociclohexano (H.C.H.); y sus sinónimos;

b) Para el tratamiento de las especies bovina, ovina, caprina, porcina y equina: Dieldrin, hexaclorociclohexano (H.C.H.), heptacloro, clordano; y sus sinónimos.

c) En los establecimientos que elaboren o que tengan en depósito productos de origen animal

o vegetal destinados a la alimentación, prohíbese el uso o tenencia de las sustancias mencionadas en los aps. a) y b).

- Ley Nacional N° 18.796: **Modificación al Régimen de Plaguicidas; s**ancionada el 20/10/1970; promulgada el 02/10/1970 y publicada el 08/10/1970.
- Ley Nacional N° 20.418: **Tolerancias y límites administrativos de residuos de plaguicidas; s**ancionada el 18/05/1973; promulgada el 18/05/1973 y publicada el 22/06/1973.

En estas leyes, se hace mención a plaguicidas que han sido prohibidos a nivel nacional e internacional, como son los plaguicidas organoclorados. En este sentido, es evidente que se necesita actualizar las leyes nacionales, respecto de los plaguicidas de uso actual.

Código Alimentario Argentino

El ***Código Alimentario Argentino*** fue puesto en vigencia por la Ley N° 18.284, regla mentada por el Decreto 2126/71, y se trata de un reglamento técnico en permanente actualización que ***establece las normas higiénico-sanitarias, bromatológicas, de calidad y genuinidad que deben cumplir las personas físicas o jurídicas, los establecimientos, y los productos que caen en su órbita***. Esta normativa tiene como objetivo primordial la protección de la salud de la población, y la buena fe en las transacciones comerciales.

Artículo N° 982 - (Res Conj. SPRyRS y SAGPyA N° 68/ 2007 y N° 196/2007) "***Con las denominaciones de Agua potable de suministro público y Agua potable de uso domiciliario, se entiende la que es apta para la alimentación y uso doméstico: no deberá contener substancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o radiactivo en tenores tales que la hagan peligrosa para la salud. Deberá presentar sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, límpida y transparente.*** El agua deberá cumplir con las características físicas, químicas y microbiológicas que fija el código, y en lo propuesto para los contaminantes orgánicos encontramos que, de 26 productos listados, sólo aparece el 2,4-D (100 µgL^{-1}) que se encuentra entre los 15 productos más usados en los sistemas productivos nacionales (citados en: ***Producción de granos y consumo de plaguicidas en Argentina***). Esto indica la necesidad de actualizar éste listado y sus concentraciones umbrales. Para ello, es fundamental dar a conocer los datos generados en cada estudio ambiental realizado en el territorio nacional.

Producción de granos y consumo de plaguicidas en Argentina

La producción de granos en Argentina se ha incrementado tanto en superficie cultivada como en rendimientos. Desde que hay registros, en la campaña 1970-1971 la superficie sembrada fue de 19.411.550 ha y en la campaña 2012-2013 alcanzó las 35.965.843 ha, lo que representa un **incremento del 185,3% de superficie sembrada**. Con respecto a los rendimientos, el incremento fue de un 416,4% pasando de 22.498.308 Tn a 103.796.664 Tn en igual período de tiempo (SIIA, 2014). Si desglosamos la producción de granos en cereales y oleaginosas, el cambio fue significativo, observándose actualmente un predominio de superficie sembrada con oleaginosas. Por ejemplo, si comparamos las campañas 1970-1971 y 2012-2013 se observa que el porcentaje de superficie sembrada con oleaginosas aumentó de un 8,5% a 60,3% mientras que, en el caso de los cereales, disminuyó de 64,8% a 29,1%. Este cambio se debe en gran medida a la adopción de un paquete tecnológico que involucra el sistema de siembra directa y la semilla genéticamente modificada resistente a herbicidas, ocupando los cultivos transgénicos, 23 millones de ha.

En este contexto de aumento de la productividad, se plantea el uso de agroquímicos para el control de malezas y plagas. En la Figura 1 se muestran los porcentajes de venta de fitosanitarios, agrupados en fragmentos funcionales, para el período Enero-Diciembre de 2013. Esta información fue recopilada a partir de las empresas participantes del CASAFE (Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes) y CIAFA (Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos), que representan el 82% del mercado nacional de fitosanitarios.

El informe de ambas cámaras menciona que, en los períodos de barbecho se aplicó el 41% del total de plaguicidas utilizados en el período Enero – Diciembre de 2013, mientras que el 36% se utilizó en el cultivo de soja, el 10% en el cultivo de maíz y el 13% restante en otros cultivos como trigo, cebada, vid, caña, frutas de pepita y carozo, etc. Esta tendencia viene acompañada de la siembra directa, aunque no es exclusiva de éste sistema. Antes de la adopción de esta tecnología de manejo del suelo, el control de malezas entre cultivos se realizaba en forma mecánica al preparar la cama de siembra.

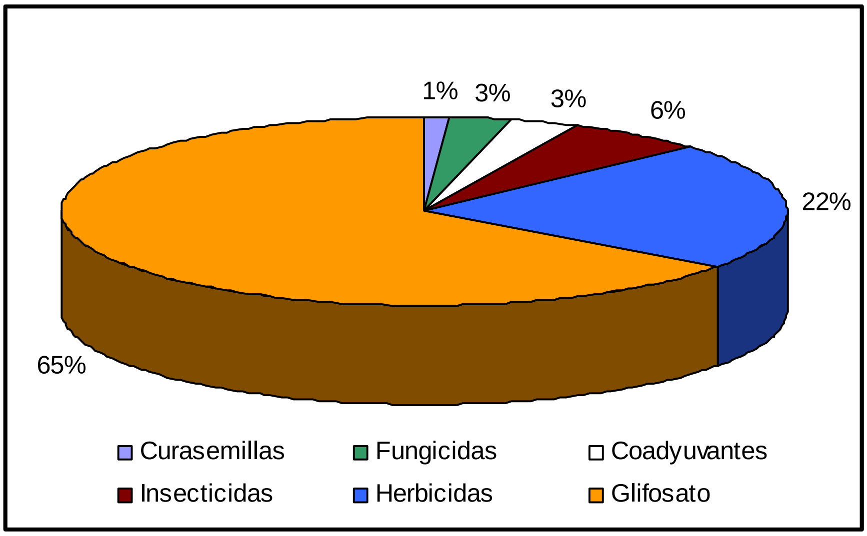


Figura 1: Distribución de plaguicidas en fragmentos durante Enero-Diciembre de 2013

El glifosato representa el 65% (182.484.206 L) del total de plaguicidas (281.652.245 L). Sin embargo, en este estudio se menciona que ha aumentado en mayor proporción el uso de otros herbicidas debido a la aparición de malezas resistentes. En un ranking de los 15 productos más usados durante el año 2013, aparecen: glifosato, 2,4-D, atrazina, diclosulán, cletodin, azoxystrobina + cyproconazol, rynaxypyr, haloxifop, clorpirifos, flubendiamide, trifloxystrobin + cyproconazol, pyraclostrobin + epoxiconazol, S-metolaclor, dicamba y tiametoxam + lambdacialotrina.

El actual modelo de agricultura industrial o modelo extractivo ha pretendido que la química (en este caso, los plaguicidas) controle a la biología, simplificando así la toma de decisiones. Sin embargo, dentro de este modelo, no se ha tenido en cuenta que el uso excesivo de plaguicidas pone en serio riesgo al recurso ***suelo***, debido a que se disminuye la capacidad del mismo para cumplir con una de sus funciones vitales que es actuar como ***reactor bio-físico-químico***.

Detección de plaguicidas

El control de plagucidas ha cobrado una mayor importancia para la sociedad debido al mayor conocimiento de los potenciales peligros asociados a su uso, junto con la disponibilidad de datos sobre su presencia en el ambiente. En este sentido, la legislación ambiental mundial establece límites máximos permitidos de residuos de plaguicidas en aguas y alimentos cada vez más estrictos. Por ejemplo, **la Unión Europea establece un límite máximo de 0,1 µgL^{-1} por plaguicida individual y de 0,5 µgL^{-1} por plaguicida total en aguas destinadas al consumo humano** (Directiva 2006/118/EC). Estos límites varían según la legislación de los distintos países, así la EPA y USEPA (US Environmental Protection Agency) establecen una concentración máxima de atrazina en el agua de bebida de 3 µgL^{-1}, fijando otras concentraciones según sea el plaguicida.

Los bajos niveles de concentración obligan a usar métodos analíticos altamente sensibles y específicos capaces de detectar trazas de los compuestos y cuantificarlas sin ambigüedades. La detección confiable de residuos de plaguicidas requiere de la obtención de valores analíticos precisos y de su interpretación clara, lo cual está relacionado con el empleo de equipos, instalaciones y técnicas adecuadas. Además, con el fin de poder ser utilizados en programas de control, estos métodos deben ser rápidos para poder analizar el mayor número de muestras, consumiendo el menor tiempo posible. Es muy importante también la aplicación de métodos multiresiduales en los que se incluyan una gran diversidad de compuestos de interés ambiental en un mismo análisis de muestra. Sin embargo, esto se torna difícil para algunos plaguicidas que, a consecuencia de sus propiedades físico-químicas particulares, difícilmente pueden ser incluídos en estos métodos, por lo que su determinación ha de ser abordada de manera individual, mediante metodologías más específicas.

Los métodos utilizados tradicionalmente en el análisis ambiental de plaguicidas se han basado en ***técnicas cromatográficas***, tanto ***líquida (CL)*** como ***gaseosa (CG).*** En los años 60's, la técnica más desarrollada en el análisis de residuos de plaguicidas era la ***cromatografía gaseosa acoplada a detectores de nitrógeno-fósforo (NPD), fotométrico de llama (FPD), captura de electrones (ECD), fluorescencia (FD) y ultra-violeta (UV).*** Estos detectores presentan una baja selectividad y sensibilidad analítica, por lo que se requiere un mayor tratamiento de la muestra como etapas previas de concentración y, en ocasiones, modificaciones de la molécula original para conferirle las propiedades necesarias que permiten su detección. Más tarde, entre los años 70's y 80's, el ***acoplamiento de la espectrometría de masas (MS)*** ha permitido desarrollar métodos de CG altamente sensibles y selectivos siendo, posiblemente, una de las técnicas más usadas en este campo en la actualidad. Sin embargo, existe una gran variedad de compuestos que, debido a su

inestabilidad térmica, baja volatilidad y/o alta polaridad, no pueden determinarse por CG (Wang-Hsien *et al*., 2000). Además, esta técnica presenta limitaciones en el análisis de aguas, siendo necesario un tratamiento complejo dada la imposibilidad de inyección directa de muestras acuosas, es decir, sin tratamiento previo.

La imposibilidad de determinar compuestos muy polares por CG fue lo que impulsó el desarrollo y uso de la ***CL, en un principio acoplada a detectores clásicos de UV o FD***. Al igual que en la CG, estos detectores tienen limitada aplicación ya que para que un compuesto absorba en la zona del UV o presente fluorescencia tiene que presentar una estructura molecular determinada. Además necesitan, generalmente, de una etapa de concentración previa debido a sus bajas sensibilidad y especificidad.

Al igual que la ***CG,*** la ***CL ha hecho uso de espectrometría de masas en tándem (MS/MS)*** como sistema de detección, permitiendo así disponer de métodos altamente sensibles, selectivos y rápidos. Esta técnica presenta la ventaja de permitir la determinación de ciertos plaguicidas mediante inyección directa de muestras acuosas (Marín *et al*., 2006). A su vez, se obtiene una mayor rapidez en los análisis con el empleo de la ***cromatografía líquida de ultra alta-resolución (UHPLC).*** La técnica de UHPLC no sólo tiene mayor velocidad de análisis que la HPLC tradicional, sino que presenta mayor resolución, lo que está relacionado con una mejor identificación de los plaguicidas en los análisis (De Gerónimo *et al*., 2014). ***Tanto CG-MS/MS como la CL-MS/MS son técnicas muy poderosas empleadas actualmente en las determinaciones ambientales de plaguicidas.*** La elección de una u otra dependerá de las propiedades del plaguicida a estudiar.

La combinación de ***UHPLC con el detector MS/MS*** permite tener la más efectiva manera de cuantificar e identificar cientos de plaguicidas analizados en una gran variedad de matrices, existiendo en la actualidad una clara tendencia al aumento del número de aplicaciones para el análisis de plaguicidas por UHPLC-MS/MS. ***El INTA cuenta con éste equipamiento, instalado en el Laboratorio de Plaguicidas de la EEA Balcarce***, y con él se han desarrollado varios trabajos que se comentarán, avanzando en el texto.

Dado que las técnicas cromatográficas, si bien constituyen técnicas de referencia, requieren de equipos costosos y personal altamente calificado, se ha trabajado en el desarrollo de alternativas analíticas que sean más simples, rápidas y económicamente sustentables que los métodos cromatográficos tradicionales. En este sentido, en las últimas décadas, se han implementado diversos ***ensayos inmunoquímicos*** para el análisis de diferentes grupos de plaguicidas. Estos métodos están basados en la interacción específica antígeno-anticuerpo (Ag-Ac).

Las principales ventajas analíticas de los métodos inmunoquímicos son la simplicidad y rapidez de las determinaciones, su alta sensibilidad y selectividad, el bajo costo del análisis y la posibilidad de analizar en paralelo un gran número de muestras. Además, la preparación de la muestra es simple,

presentando la posibilidad de automatización y la aplicación para análisis de rutina en condiciones de campo. A pesar de estas importantes ventajas, los ensayos inmunoquímicos no están exentos de limitaciones, como los posibles efectos de los factores medioambientales (Adams *et al*., 2004) y de la matriz de la muestra (materia orgánica, pH, sales, etc.) que pueden producir resultados falsos positivos, haciendo necesario un intervalo de condiciones óptimas de trabajo (Sanvicens *et al*., 2003; Nistor *et al*., 2004). Otros inconvenientes importantes de ***las metodologías inmunoquímicas es que sólo permiten la determinación de uno o dos analitos simultáneamente*** (Queffelec *et al*., 2001; Lee *et al*., 2003) y ***pueden presentarse resultados falsos positivos***.

Recientemente, ***los inmunoensayos están ganando aceptación como simples y rentables métodos de barrido (screening), permitiendo así eliminar las muestras negativas. Sin embargo, las muestras positivas requieren una posterior confirmación mediante un método de referencia que, en la mayoría de los casos, es cromatográfico.***

Con el gran desarrollo que está teniendo la ***nanotecnología*** en la actualidad, los nanosensores prometen ser una alternativa sencilla, rápida, económica y viable para el monitoreo y detección de varios contaminantes. Los nanosensores son estructuras del orden de los nanómetros ($1x10^{-9}$ m), generalmente compuestos de copolímeros en bloque, nanopartículas de metales, nanoclusters, nanotubos, nanoarreglos tipo receptor-ligando, entre otros (Fernández Barbero *et al*., 2009). La detección de compuestos orgánicos, como los plaguicidas, suele realizarse a través de la técnica Espectroscopía Raman Amplificada en Superficie, que permiten amplificar las señales de los espectros de Raman e Infrarrojo de una sustancia al depositarla sobre determinadas superficies metálicas nanoestructuradas (Nie *et al*., 1997). Las nanopartículas actúan como pequeñas antenas y amplifican la señal del espectro de la muestra, permitiendo la detección de cantidades extremadamente pequeñas del compuesto. Si el analito no tiene afinidad por la nanopartícula, este no se acerca lo suficiente como para amplificar el campo y poder registrar el espectro.

En años recientes, el empleo de ***biosensores*** también ha ido ganando interés en la detección de plaguicidas en el ambiente. Los biosensores están conformados por un elemento biológico de reconocimiento (célula, receptor, ácido nucleico, enzima, anticuerpo, entre otros) asociado a un mecanismo de detección e interpretación de la señal obtenida de la interacción entre el analito y el dispositivo analítico. Los biosensores presentan alta sensibilidad, especificidad, reproducibilidad y sencillez; además son de fácil manejo, bajo costo y corto tiempo de análisis, no requieren de tratamientos previos de las muestra y permiten la obtención de resultados *in situ* (Patel, 2002).

Estos sensores se han desarrollado con éxito para determinar organofosforados (paraoxon, diazinon, clorpirifos) y carbamatos (carbaril, carbofurán) (Pogacnik *et al*., 1999; Nikolelis *et al*., 2005).

El suelo como reactor

El ***suelo*** se define generalmente como la capa superior de la corteza terrestre, formada por partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos. Constituye la interfaz entre el aire y el agua y alberga la mayor parte de la biósfera. Como la formación del suelo es un proceso extremadamente lento, puede considerarse que es un recurso no renovable en la escala de vida humana.

En este documento nos enmarcaremos en el concepto establecido por Comerford (2003) en el que se considera al suelo como un ***Reactor Natural*** capaz de transformar, filtrar, amortiguar y depurar las sustancias que lleguen a su superficie, así como regular los ciclos biogeoquímicos.

De todos los contaminantes presentes en el medio ambiente, los plaguicidas son los más criticados debido a su aplicación masiva y directa en los sistemas naturales. En este sentido, nos preguntamos si la introducción de plaguicidas al suelo estará afectando la capacidad potencial de ***Reactor Natural*** de los mismos. Para dar respuesta a este interrogante, debemos en principio, conocer cuáles son los procesos que sufre un plaguicida una vez aplicado en el suelo.

Procesos químicos, físicos y biológicos de los plaguicidas en el ambiente

El destino de un plaguicida en el ambiente edáfico está gobernado por los procesos de ***retención, de tranporte y de degradación,*** como por su interacción (Cheng, 1990). Estos procesos suelen ser los responsables de la diminución de la cantidad original aplicada de plaguicida. Que un proceso predomine sobre otro va a depender de las propiedades fisico-químicas de los plaguicidas y de las características del suelo.

Una vez que ***ingresa al suelo***, el plaguicida se reparte en las fases sólida, líquida y gaseosa (Fig. 2):

- En la ***fase líquida*** está disponible para ser transformado o degradado química, física o microbiológicamente a otros compuestos; o transportado por el agua hacia horizontes más profundos y finalmente llegar al agua subterránea;
- En la ***fase sólida*** es retenido con diferente fuerza en lugares de enlace de los coloides orgánicos (materia orgánica) e inorgánicos (arcillas) del suelo. En ésta situación, los plaguicidas pueden migrar transportados por el agua, en un proceso conocido como erosión hídrica, o transportados por el aire, proceso conocido como erosión eólica.
- En la ***fase gaseosa*** es incorporado a la atmósfera cuando se volatiliza desde el suelo o desde el agua que se encuentra en el suelo.

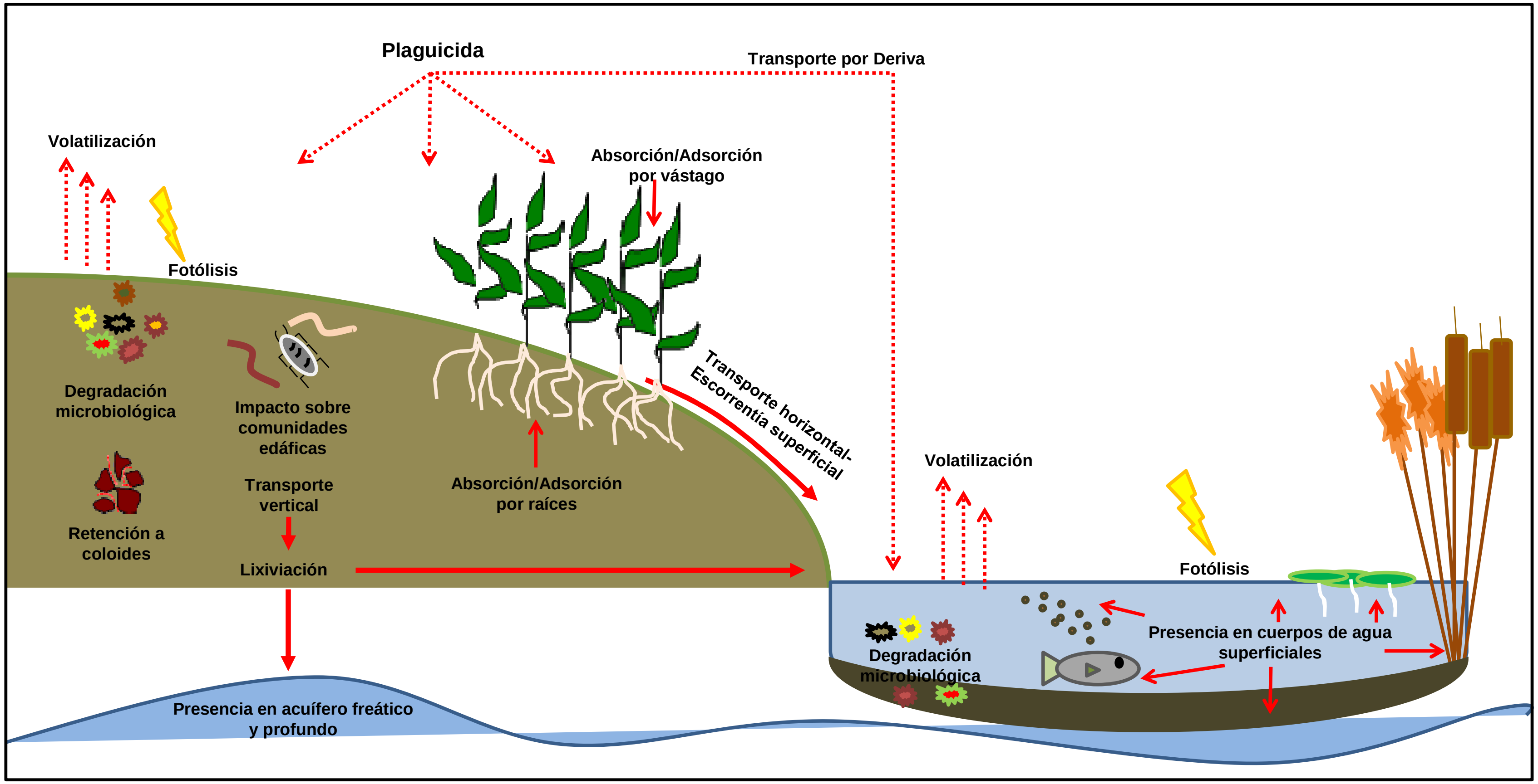


Figura 2: Esquema que representa los destinos de un plaguicida en el ambiente

Propiedades de los plaguicidas

Los plaguicidas contituyen un grupo de sustancias químicas sintetizadas por el hombre, los cuales son agregados a los sistemas agrícolas con el fin de aumentar los rendimientos productivos, por medio de la reducción de las plagas asociadas a los distintos cultivos.

Las propiedades físico-químicas intrínsecas de cada plaguicida condicionan la dirección e intensidad de los procesos de disipación que ocurren en el suelo. Si se consideran de manera conjunta las propiedades físico-químicas de un plaguicida, podemos tener una primera aproximación del destino potencial de cada molécula en el ambiente. Las principales propiedades a tener en cuenta son:

- ***Estructura química:*** Según su constitución química, los plaguicidas pueden clasificarse en varios grupos, los más importantes son los arsenicales, carbamatos, derivados de cumarina, derivados de urea, dinitrocompuestos, organoclorados, organofosforados, organometálicos, piretroides, tiocarbamatos y triazinas. Algunos de estos grupos engloban varias estructuras diferenciadas, por lo que, en caso de interés, es posible efectuar una subdivisión de los mismos.
- ***Solubilidad en agua:*** Esta propiedad representa la masa del soluto (en este sentido del plaguicida) por el volumen de la solución acuosa (Kgm^{-3}). La solubilidad en agua se encuentra entre los parámetros a tener en cuenta para evaluar el potencial de disipación del plaguicida disuelto en agua, ya sea por lixiviación o escurrimiento.
- ***Lipofilicidad:*** representa el balance entre la afinidad de un compuesto por la fase acuosa y la fase lipídica. Esta propiedad se evalúa usando el **Coeficiente de Partición 1-octanol/agua (**K_{ow}**)**, que es la relación entre la concentración de un químico en octanol y la concentración del mismo en agua, donde el octanol es un subrogado de los tejidos grasos de la biota o de la materia orgánica del suelo/sedimento (Connell, 1997). De este modo, el K_{ow} es un indicador del potencial toxicológico que tiene un compuesto para adsorberse a suelos y sedimentos y a los tejidos grasos de los organismos vivos.
- ***Volatilización:*** representa la tendencia de un plaguicida a pasar al estado gaseoso. Esta carácterística se mide a través de la **Constante de Henry (H)**. Un valor alto de H, indica que un plaguicida tiene un potencial elevado para volatilizarse desde el suelo a la atmósfera.
- ***Presión de vapor***: Es indicativo de la volatilidad de un compuesto en estado puro y es un determinante de la velocidad de volatilización al aire desde el suelo, es decir del potencial de disipación hacia la atmósfera. La presión de vapor se mide en pascales (**Pa**), milímetros de Mercurio (**mmHg**), etc.
- ***Persistencia:*** Se define como la capacidad del plaguicida de conservar sus características físicas, químicas y funcionales en el suelo, durante un período limitado de tiempo, luego de ser aplicado.

La persistencia de un plaguicida se mide a través del ***Tiempo de vida media ($t_{1/2}$)***, el cual representa el tiempo que tarda en alcanzar la mitad de la concentración inicial. La persistencia del compuesto está fuertemente ligada a procesos tales como fotodescomposición, hidrólisis, degradación microbiana y oxidoreducción. De este modo, los plaguicidas con mayor ***$t_{1/2}$*** son altamente persistentes en el ambiente y con mayor potencial de lixiviación o de erosion hídrica.

- ***Capacidad de adsorción a partículas del suelo:*** esta propiedad se evalúa a través del **Coeficiente de distribución (**K_d**)**. La determinación del K_d para cada plaguicida se realiza en experimentos denominados de *batch*, que se basan en la agitación de una disolución acuosa conteniendo el plaguicida, con una cantidad determinada de suelo. Luego, se calcula la relación entre la concentración del plaguicida en la fase acuosa y la concentración del plaguicida que ha sido adsorbido al suelo. Los valores de K_d determinados para cada plaguicida no son constantes y varían en función de las propiedades de los suelos. De esta manera, los K_d pueden ser normalizados en base al contenido de materia orgánica del suelo, obteniéndose así la constante de adsorción al carbono orgánico K_{oc}, aplicable a todo tipo de suelo. Ambos se expresan en unidades de volumen por masa (cm^3g^{-1}) y, mientras mayor es el K_d, mayor es la adsorción del plaguicida al suelo. Para el cálculo del K_d se considera que la adsorción al suelo es proporcional a la concentración inicial del compuesto, sin embargo, cuando no se cumple esta relación lineal, se modifica el procedimiento para el cálculo de la adsorción, y el coeficiente se expresa como K_f. El K_{oc} y K_d, junto con el ***$t_{1/2}$*** y solubilidad, son utilizados en la construcción de indicadores de potencial de disipación por flujo de agua. Los valores de K_d más bajos están relacionados a mayor potencial de pérdida por lixiviación o disuelto en el escurrimiento. Mientras que el potencial de pérdidas por erosión del suelo se asocia a valores altos de K_d. El K_{oc} es especialmente útil para plaguicidas no ionizables, que se adsorben directamente sobre la materia orgánica del suelo.
- ***Ionizabilidad ó constante de disociación (pKa)***: es una medida cuantitativa del potencial de un plaguicida de disociarse en compuestos iónicos al encontrarse en una solución. Esta medida se encuentra directamente relacionada con el pH del suelo, mientras más próximo sea el pH del suelo a la *pKa* del plaguicida, éste se encontrará más protonado y presentará mayor capacidad de adsorción al suelo.

Existen modelos, que relacionan propiedades físico-químicas de los plaguicidas para estimar su destino ambiental. Algunos son el Método de Screening de la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA), el índice vulnerabilidad de aguas subterráneas (Groundwater Ubiquity Score, GUS) y/o el Método de Goss para estimar el potencial de transporte por escurrimiento superficial.

Propiedades de los suelos

Las principales propiedades del suelo que intervienen en los procesos de disipación de los plaguicidas son:

- ***Contenido de materia orgánica (MO)***
- ***Tipo y proporción de minerales del suelo (arena, limo, arcilla)***
- ***Capacidad de intercambio catiónico (CIC)***
- ***pH***
- ***Espacio poroso y distribución del tamaño de poros***

La adsorción de los plaguicidas ocurre en el complejo de intercambio del suelo, que está dado por la materia orgánica y las arcillas. En términos generales, la capacidad de adsorción disminuye en el orden: MO>montmorillonita>illita>caolinita y está dado fundamentalmente por la disminución de su capacidad de intercambio catiónico (mmolcKg^{-1}) y de su superficie específica (m^2g^{-1}). Además, en los plaguicidas ionizables, cuando el pH se aproxima al valor de pKa del compuesto, se generan cargas positivas que se adsorben al complejo de intercambio del suelo.

En cuanto a las propiedades físicas, los suelos de poros más grandes tienen mayor velocidad de flujo de agua. En estas condiciones, los plaguicidas tienen menor contacto con la matriz del suelo por lo que aumenta el potencial de lixiviación o transporte vertical. En este sentido, las arcillas y la materia orgánica juegan un rol contradictorio. Por una parte, contenidos mayores de MO y arcillas garantizan mayor adsorción de una vasta cantidad moléculas de plaguicidas, pero también favorecen a la estructuración y formación de macro y mesoporos, que limitan el acceso a los sitios de intercambio y favorece el transporte vertical de los solutos disueltos en la solución del suelo.

La variabilidad espacial de las propiedades edáficas y las variadas combinaciones de las mismas, conducen a diferentes resultados con respecto al destino ambiental de los plaguicidas. A continuación, se presentan los procesos que sufren los plaguicidas al ser agregados al suelo.

Proceso de retención de plaguicidas en el suelo

La ***retención es un proceso físico***, sin cambio en la naturaleza química de la molécula, en el que se produce una acumulación del plaguicida en la superficie ó en el interior de las partículas del suelo (Sposito, 2008). Este proceso se denomina ***sorción***, e incluye a los procesos de ***absorción***, entrada del plaguicida a la matriz del suelo y ***adsorción***, unión del plaguicida a las partículas de suelo.

La descripción del proceso de transferencia de una sustancia desde la fase líquida (agua) a la fase sólida (suelo) se realiza mediante isotermas de retención. Las isotermas de retención de plaguicidas

permiten describir y predecir el grado de afinidad de una molécula al suelo (Limousin *et al*., 2007). Las isotermas de adsorción se obtienen al graficar la concentración de un soluto remanente en solución acuosa (C) y la concentración de ese compuesto que quedó adsorbida a las partículas sólidas (Q). Giles *et al*. (1974) propusieron el modelado general de isotermas, en el cual se pueden dar cuatro casos (Fig. 3):

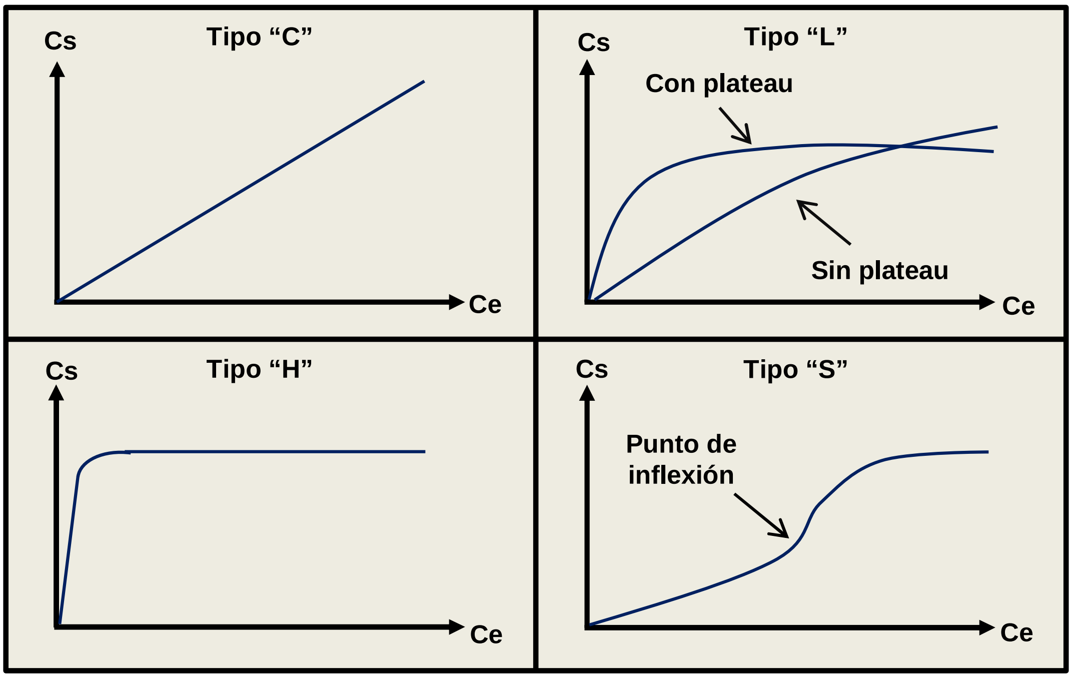
- ***Tipo "C"*** describen una relación de tipo lineal en la cual la relación entre la concentración del compuesto remanente en solución y la concentración adsorbida al sólido es igual para cualquier concentración inicial dada. Se describe mediante un coeficiente de partición K_d.
- ***Tipo "L"*** son de forma cóncava, y se dan cuando la relación del compuesto en solución y la concentración adsorbida decrece a medida que se aumenta la concentración inicial. Esto sugiere una saturación progresiva de la fase sólida.
- ***Tipo "H"***, el compuesto tiene una alta afinidad por la fase sólida y presenta una pendiente con valores altos.
- ***Tipo "S"*** son curvas sigmoidales, con un punto de inflexión.

En general, el modelo más utilizado, describe isotermas de tipo "L" o "H" mediante la ecuación de Freundlich. Esta ecuación (Ec. 1) relaciona la cantidad de sustancia adsorbida con la concentración de la sustancia en la fase líquida en equilibrio.

$$Cs = K_f \, . \, Ce^{1/n} \qquad \textbf{Ecuación 1}$$

Donde:

Cs: es la concentración de la sustancia en la fase sólida en equilibrio de adsorción *($mgKg^{-1}$)*
Ce: es la concentración de la sustancia en la solución acuosa en equilibrio de adsorción *(mgL^{-1})*
K_f: es el coeficiente de distribución de sorción de Freundlich
n: constante de la regresión. Cuando 1/n <1, la adsorción es un proceso no lineal.



Cs: Concentración de la sustancia adsorbida en la fase sólida
Ce: Concentración de la sustancia en la fase líquida

Figura 3: Tipos de isotermas descriptas por Giles *et al*., (1974)

La sorción de un plaguicida por el suelo, sintetizado en el ***coeficiente de adsorción (*** K_f ***o*** K_d***),*** ha sido citada como el proceso que posee mayor influencia en su comportamiento y destino en el ambiente (Green y Karickhoff, 1990; Gerstl, 2000). ***La sorción es la consecuencia de la interacción entre el plaguicida y los coloides del suelo, pudiendo ser reversible o irreversible***.

En Argentina se ha estudiado el proceso de retención en varios suelos y con distintos plaguicidas, los primeros trabajos se realizaron con la molécula de atrazina (Hang *et al*., 2000) y con la molécila de atrazina acompañada a metribuzin (Daniel *et al*., 2002) o acetoclor y/o S-metolaclor (Bedmar *et al*., 2011).

La isoterma de retención de **atrazina** presentó mejor afinidad a medida que aumentaba la profundidad en el suelo Haplustol mientras que la mayor afinidad se registró en el horizonte B para el suelo Argiustol, ambos de la provincia de Córdoba (Hang *et al*., 2000). La retención de atrazina disminuyó al aumentar la profundidad del perfil de suelos Argiudoles típicos del sudeste de Buenos Aires, aumentando así su potencial de lixiviación a medida que se aleja de los horizontes superficiales. Con respecto a **metribuzin** en los mismos suelos, no se halló un patrón tan claro entre retención y profundidad de suelo, sin embargo los menores valores de coeficiente de distribución (K_d),

indican un mayor potencial de lixiviación de metribuzin respecto de atrazina. La afinidad de atrazina y metribuzin por el carbono orgánico (CO) del suelo es similar a muchos plaguicidas en el suelo, sin embargo la presencia de CO podría ser un mayor impedimento para el movimiento de atrazina que para metribuzin, indicando un mayor potencial de lixiviación de metribuzin en estos suelos (Daniel *el al*., 2002).

Los suelos Argiudoles de textura franca presentan mayor sorción de **acetoclor** en el horizonte A respecto a los horizontes B y C en los suelos con mayor contenido de CO mientras que en los suelos con menor CO la sorción es pareja entre horizontes A, B y C. Para estos suelos, las isotermas de sorción de acetoclor y **S-metolaclor** indicaron una menor afinidad entre el suelo y la molécula de plaguicida a medida que aumenta su concentración. Existe una mayor afinidad de estas moléculas de plaguicida en el horizonte A, la cual disminuye a medida que avanzamos en profundidad. Los valores de K_f se correlacionaron positivamente con el contenido de CO y la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y negativamente con el pH y contenido de arena (Bedmar *et al*., 2011). Si estudiamos un rango más amplio de concentraciones, la sorción de atrazina para los suelos Argiudoles tiende a ser lineal, en contradicción con los resultados reportados por Daniel *et al*, (2002). Una isoterma de tipo lineal indica que la sorción es independiente de la concentración inicial de atrazina. Los coeficientes de retención de atrazina disminuyen con la profundidad de suelo y se correlacionan positivamente con el contendio de CO y negativamente con el pH del suelo.

El contenido de CO y el pH del suelo juegan un rol muy importante en el proceso de retención de atrazina, metribuzin, acetoclor y S-metolaclor para los suelos argentinos estudiados hasta el momento. Dado que las propiedades del suelo tienen un patrón de distribución espacial, es posible zonificar áreas de mayor a menor sorción (Becerra *et al*., 2013), permitiendo identificar áreas de mayor vulnerabilidad a dosis altas de los herbicidas, para realizar una primera aproximación al manejo de agroquímicos. También, desde el punto de vista del manejo, se debe destacar la importancia de las prácticas que conservan el CO en cantidad y calidad en relación a la sorción de los herbicidas antes mencionados.

La sorción de **metsulfurón-metil** aumentó al aumentar el contenido de CO y disminuye ante disminuciones de pH de suelos Haplustoles, Argiustoles y Argiudoles. Un buen control del pH es necesario para investigar los efectos del contenido de CO en el proceso de retención de metsulfurón metil (Zanini *et al*., 2009). Los coeficientes de sorción de **rimsulfurón**, **nicosulfurón**, **metsulfurón metil** y **sufometurón-metil** se correlacionan con el pH y el contenido de CO de los suelos. Las moléculas del grupo de las sulfonilureas se desorben del suelo, quedando disponibles para alcanzar otros destinos ambientales (Azcarate *et al*., 2015).

El K_d de **imazapir** se correlacionó positivamente con los contenidos de arcilla, hierro y aluminio y

negativamente con el pH de suelos de los órdenes Ultisol (Cerro Azul, Misiones) y Molisol (Anguil, La Pampa y Tandil, Buenos Aires) (Gianelli *et al*., 2014). El proceso de sorción de imazapir fue bajo en suelos de La Pampa y sólo se evidenció bajo suelos en siembra directa, no así en suelos con labranza convencional. Este es el primer trabajo en Argentina que señala una diferencia en sorción de imazapir por manejo de suelo (Porfiri *et al*., 2015).

El primer trabajo publicado, sobre sorción de **glifosato**, corresponde a un estudio realizado en suelos de Haplocryol típico (Chaltén, Santa Cruz), Udult (Navaja, Corrientes) y Rhodudults (Cerro Azul, Misiones) por Pessagno *et al*., (2008). La molécula de glifosato pertenece a una clase única de agentes fuertemente quelantes y el proceso de adsorción hace del herbicida una molécula muy persistente en el suelo. El glifosato forma complejos superficiales con goetita, caolinita, illita, montmorillonita y suelos con similar superficie máxima. La adsorción fue favorecida con la disminución del pH; los suelos de Corrientes y Misiones mostraron mayor adsorción al tener más óxido de hierro y kaolinita, composición mineralógica diferente a la del suelo de Santa Cruz. El glifosato se acompleja con los iones de metales y su adsorción en la superficie mineral puede afectar su degradación, distribución y bio-disponibilidad en los suelos y aguas subterráneas. El proceso de sorción está compuesto de una fase de adsorción, que como hemos visto es fuerte entre el glifosato y el suelo, y otra de desorción que pudo ser cuantificada en suelos Argiudol típico (Santa Fé) y Argiudol ácuico (Entre Ríos) demostrando así la reversibilidad del proceso de retención de glifosato en suelos argentinos. Esta información es fundamental para entender que la desorción, deja biodisponible nuevamente a la molécula en la solución del suelo, para su posible degradación o lixiviación hacia horizontes inferiores aumentando el riesgo de contaminación de horizontes profundos del suelo y/o de aguas subterráneas. El porcentaje de desorción del glifosato estuvo en el rango de 51,1 y 69 % para los suelos del litoral argentino (Maitre *et al*., 2008).

La adsorción y la histéresis se incrementaron al disminuir el tamaño de las partículas (< 2 µm) y el contenido de CO de suelos de la provincia de Córboba. Existió un efecto de la secuencia de cultivos en condiciones idénticas de suelos, ya que se pudo cuantificar una mayor adsorción y desorción en rotación que en monocultivo (Rampoldi *et al*., 2014).

Vinculado al manejo del suelo, el coeficiente de adsorción (K_f) fue mayor en labranza convencional comparado con siembra directa en dos de tres ensayos de larga duración de INTA Manfredi, Paraná y Pergamino. Los resultados indican que la adsorción de glifosato fue alta en todos los suelos, y fuertemente ligada al contenido de arcilla, la CIC y negativamente relacionado al pH y contenido de fósforo (Okada *et al*., 2016).

A nuestro criterio, debido a la vasta cantidad de plaguicidas utilizados y de suelos bajo producción la información del proceso de sorción-desorción a nivel país es escasa y se sintetiza en la Tabla 1.

Tabla 1: Coeficientes de adsorción (K_d/K_f) y desorción (K_{fd}/K_{dd}) de distintos herbicidas, según tipo y profundidad de suelo y sistema de labranza

Molécula	**Suelo**	**Profundidad (cm)**	**Adsorción (K_d/K_f)**		**Desorción (K_{fd}/K_{dd})**	**Bibliografía**
			Labranza convencional	**Siembra directa**		
Atrazina	Argiudol típico (Balcarce)	0-10 10-20 20-30 30-40	7,82 7,64 4,48 5,29	NA	NA	Daniel *et al*., 2002
	Argiudol típico (Tres Arroyos)	0-10 10-20 20-30 30-40	6,09 4,46 4,96 2,97	NA	NA	
	Argiudol típico (Dorrego)	0-10 10-20 20-30 30-40	3,03 3,16 2,64 2,06	NA	NA	
	Haplustol típico (Colonia Caroya)	0-18 18-52 52-86	NA	1,39 0,43 0,92	NA	Hang *et al*., 2003
	Argiustol típico (Jesús María)	0-18 18-56 56-90 > 90	NA	1,21 1,36 0,45 0,71	NA	
	Argiudol típico (Gral Alvarado)	0-5 5-41 41-81 > 81	NA	11,76 12,34 5,64 5,55	NA	Bedmar *et al*., 2011
	Argiudol típico (Tres Arroyos)	0-5 5-26 26-51 > 51	NA	8,39 8,46 6,20 4,85	NA	

NA: no analizado

Tabla 1 ***(continuación)***

Molécula	Suelo	Profundidad (cm)	Adsorción (K_d/K_f)		Desorción (K_{fd}/K_{dd})	Bibliografía
			Labranza convencional	Siembra directa		
Metribuzin	Argiudol típico (Balcarce)	0-10 10-20 20-30 30-40	2,94 3,51 3,35 2,96	NA	NA	Daniel *et al*., 2002
	Argiudol típico (Tres Arroyos)	0-10 10-20 20-30 30-40	2,41 2,85 1,8 2,49	NA	NA	
	Argiudol típico (Dorrego)	0-10 10-20 20-30 30-40	2,38 2,31 2,50 1,84	NA	NA	
Acetoclor	Argiudol típico (Gral. Alvarado)	0-5 5-41 41-81 > 81	11,97 10,16 7,89 6,0	NA	NA	Bedmar *et al*., 2011
	Argiudol típico (Tres Arroyos)	0-5 5-26 26-51 > 51	8,08 7,19 6,82 5,17	NA	NA	
S-metolaclor	Argiudol típico (Gral Alvarado)	0-5 5-41 41-81 > 81	29,19 26,46 26,03 16,51	NA	NA	
	Argiudol típico (Tres Arroyos)	0-5 5-26 26-51 > 51	24,94 24,93 24,93 21,21	NA	NA	

NA: no analizado

Tabla 1 ***(continuación)***

Molécula	Suelo	Profundidad (cm)	Adsorción (K_d/K_f)		Desorción (K_{fd}/K_{dd})	Bibliografía
			Labranza convencional	Siembra directa		
Imazapir	Ultisol (Cerro Azul)	0-15	NA	2.1	NA	Gianelli *et al*., 2014
	Molisol (Anguil)	0-15	NA	0,6	NA	
	Molisol (Tandil)	0-15	NA	0,7	NA	
	Haplustol entico Anguil)	0-7,5 7,5-15	NA	0,47 1,1	NA	Porfiri *et al*., 2015
	Haplustol entico Dorila	0-7,5 7,5-15	NA	0,45 0,22	NA	
Metsulfurón metil	Haplustol típico (12 suelos)	NA	NA	0,16-1,18*	NA	Zanini *et al*., 2009
	Argiustol típico (7 suelos)	NA	NA	0,24-0,96*	NA	
	Argiudol típico (8 suelos)	NA	NA	0,22-1,35*	NA	
	Haplustol típico (Intendente Alvear)	Rango de cuatro profundidades	0,00-0,05	NA	NA	Azcarate *et al*., 2015
Rimsulfurón	Haplustol típico (Intendente Alvear)	Rango de cuatro profundidades	1.18-2.08	NA	NA	Azcarate *et al*., 2015
Nicosulfurón			0.02 0.05	NA	NA	
Sulfometuron - metil			0.02-0.05	NA	NA	

NA: no analizado; * Rango de los suelos analizados

Tabla 1 ***(continuación)***

Molécula	Suelo	Profundidad (cm)	Adsorción (K_d/K_f)		Desorción (K_{fd}/K_{dd})	Bibliografía
			Labranza convencional	Siembra directa		
Glifosato	Haplocryol típico (Chaltén)	0-20	3.12	NA	NA	Pessagno *et al.*, 2008
	Udult (Navaja)	0-20	2.87	NA	NA	
	Rhododults (Cerro Azul)	0-20	3.59	NA	NA	
	Argiudol típico (Frank)	0-25	8.99	NA	51.12	Maitre *et al.*, 2008
	Argiudol acuico (Oro Verde)	0-25	13.91	NA	60.19	
	Argiudol típico (Marcos Juárez)	0-5	NA	48.8 (M)	44.9 (R)	Rampoldi *et al.*, 2014
				60.6 (M)	45.2 (R)	
	Haplustol típico (Manfredi)	0-5	NA	29.3 (M)	36.3 (R)	
				42.6 (M)	43.1 (R)	
	Haplustol éntico (Pampa de Pocho)	0-5	NA	16.2 (M)	24.7 (R)	
				20.3 (M)	26.5 (R)	
	Argiudol ácuico (Paraná)	0-15	457.4	414.2	NA	Okada *et al.,* 2016
	Argiudl típico (Pergamino)	0-15	345.7	173.4	NA	
	Hapustol éntico (Manfredi)	0-15	182.6	101.7	NA	

NA: no analizado; Rampoldi *et al*., (2014), analizaron la diferencia entre suelos en monocultivo (M) y en rotación (R).

Proceso de transporte de plaguicidas en el suelo

El suelo es un material poroso compuesto por partículas sólidas de tamaños variables (1 µm hasta 2000 µm), que se encuentran en distintos estados de estructuración. Dicha estructuración de las partículas depende parcialmente de la forma de las mismas y del estrés mecánico al cual esté sometido el suelo. La textura y la estructura del suelo determinan la distribución del tamaño de poros (macroporos, mesoporos, microporos), los cuales son importantes para el movimiento de agua, de solutos y del aire que por estos circula.

El movimiento de moléculas orgánicas e inorgánicas, como los plaguicidas, a través de la zona insaturada (vadosa), es particularmente importante en lo referente a la contaminación ambiental y agronómica (Costa *et al*., 1994).

El mecanismo más simple de movimiento de solutos en el suelo es el ***transporte convectivo***, en el cual las moléculas de soluto siguen al movimiento del flujo del agua (Costa *et al*., 1994), para ello es fundamental conocer cómo se mueve el agua a través del suelo. Sin embargo, los mecanismos de ***difusión*** y ***dispersión***, también poseen un rol importante en el transporte de solutos. Por su parte, la ***difusión***, descripta por la primera Ley de Fick, puede ocurrir cuando existen gradientes de concentración de solutos en el suelo. Mientras que la ***dispersión***, ocurre en la dirección del movimiento del agua debido a las diferentes velocidades de flujo dentro de los poros. La capacidad del agua para transportar las moléculas de plaguicidas depende del tamaño y continuidad de los poros presentes en el perfil del suelo. En la Figura 4 se ejemplifica como el agua se mueve a través de los poros del suelo; en el lado izquierdo, se observa que el movimiento del agua y las moléculas de soluto (plaguicidas) se realiza principalmente por dispersión hidrodinámica de forma longitudinal a través de macroporos (Flujo Preferencial); en el lado derecho, el movimiento se realiza en forma longitudinal y lateral en igual medida (Flujo por mesoporosidad). Este movimiento puede ser longitudinal y/o lateral, generando direcciones de flujo convergente y divergente.

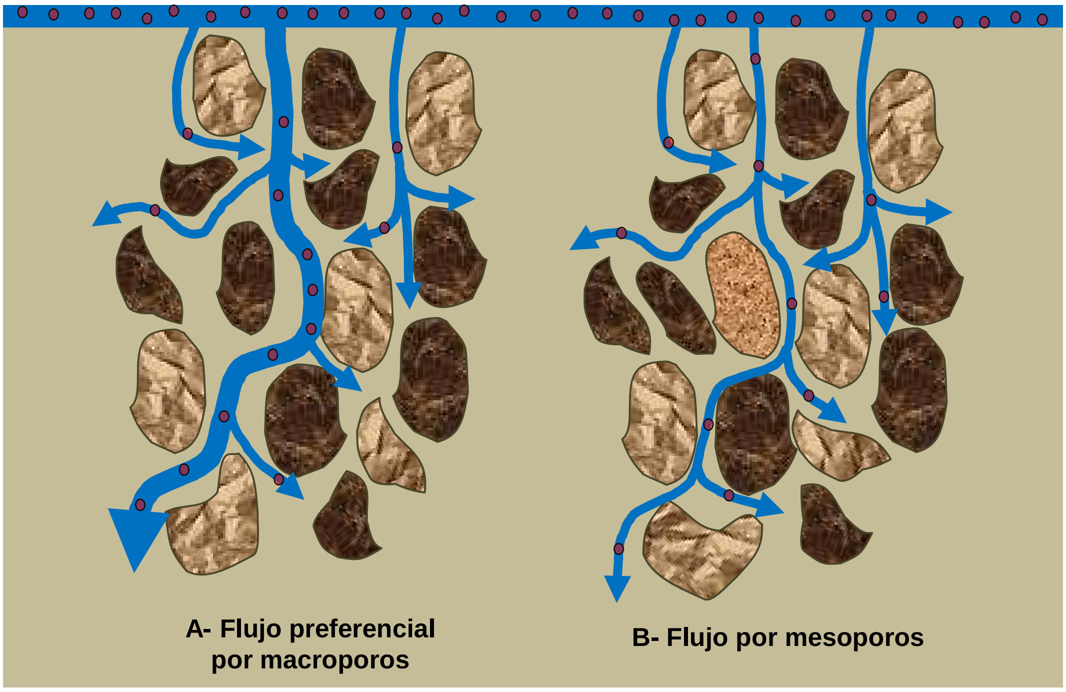


Figura 4: Movimiento del flujo de agua en el perfil de suelo

La distribución de solutos en el perfil de suelo se modifica por los gradientes de concentración lateral y longitudinal y por la velocidad alcanzada en los poros. La ***ecuación de convección-dispersión (CDE)*** combina los componentes de convección y dispersión y tiene en cuenta la conservación de la masa del soluto (Ec. 2). Para el movimiento de solutos en una dimensión, en la dirección x, esta ecuación se puede escribir así:

$$R\frac{\partial C}{\partial T} = D\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - V\frac{\partial C}{\partial X}$$ **Ecuación 2**

Donde: ∂C es el diferencial de la concentración de soluto (mgL^{-1}),

∂T es el diferencial del tiempo (d),

D es el coeficiente de dispersión del soluto (cm^2d^{-1}),

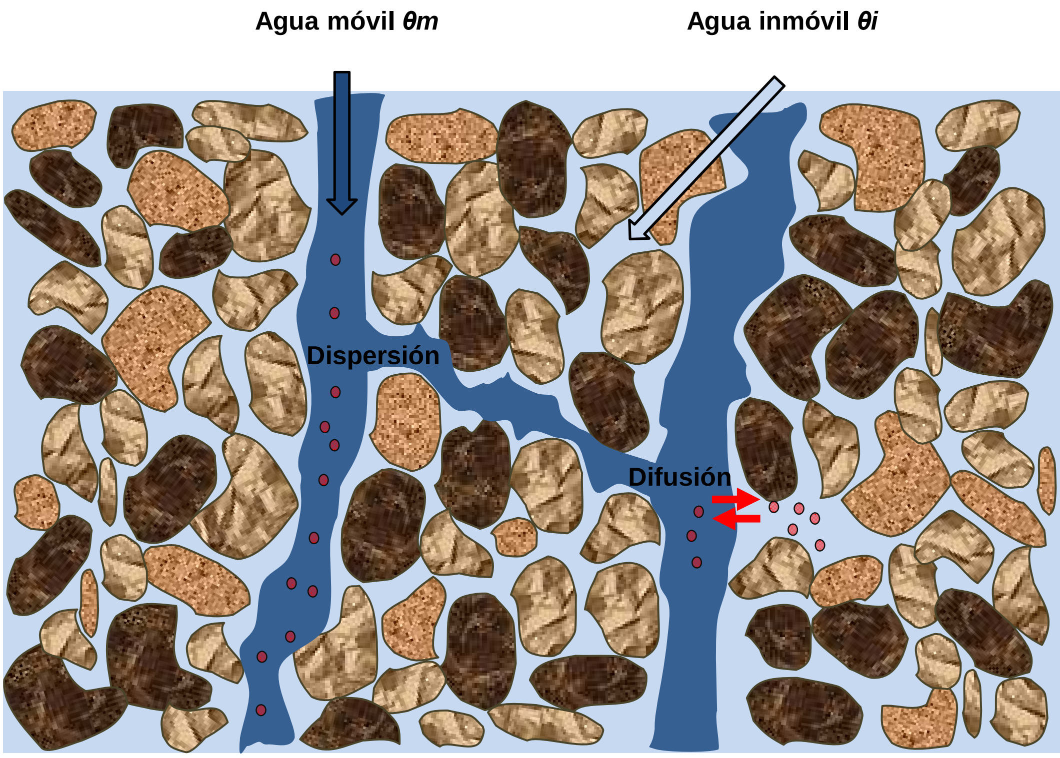
∂X es el diferencial de la distancia (cm),

V es la velocidad promedio del agua en los poros del suelo (cmd^{-1}).

La ecuación de convección-dispersión se utiliza para describir el flujo de solutos en columnas de suelo y es la base de varios modelos de flujo vertical de solutos (Wagenet y Hutson, 1989). Sin embargo, según los estudios posteriores, es evidente que estos modelos no describen de forma exhaustiva el fenómeno en su totalidad y que también son difíciles de aplicar a nivel regional debido a

la heterogeneidad de los medios porosos naturales y el gran número de parámetros químicos, físicos y biológicos para ser considerados (Jury y Fluhler, 1992).

Un modelo más complejo, de agua móvil e inmóvil (MIM), que incluye el flujo preferencial de los solutos en medios heterogéneos fue propuesto por Coats y Smith (1964) y aplicado por van Van Genuchten y Wierenga (1976). El MIM describe el proceso de transporte de solutos en monolitos de suelo y representa el espacio poroso afectado por la solución que circula dividiéndolo en dos campos o dominios, con un contenido de agua móvil (θm) y un contenido de agua inmóvil ($\theta i = \theta - \theta m$), respectivamente (Fig. 5). En este sistema, la concentración de soluto, a su vez, se subdivide en la concentración promedio en la fase móvil (C_m) y la concentración en la fase inmóvil (C_{im}). ***El soluto es transportado por convección - dispersión en la primera fase e intercambiado por difusión en la segunda fase.*** El modelo es generalmente más potente y versátil en el modelado de datos experimentales obtenidos en muestras de suelo inalteradas. Brusseau y Rao (1990) mostraron que el MIM podría explicar mejor el flujo de agua y solutos en medios porosos estructurados.



β = ***θm / θi***
Relación entre el agua móvil y el agua inmóvil

Figura 5: Modelo de agua móvil e inmóvil propuesto por Coats y Smith (1964)

El transporte vertical de solutos es un área de estudio compleja; en Argentina hay resultados sobre el transporte de nitratos (Costa *et al*., 2002/2006; Rimsky-Korsakov *et al*., 2004, Portela *et al*., 2006;

Aparicio *et al*., 2008) y de algunos plaguicidas tales como atrazina y metribuzín (Bedmar *et al*., 2004), atrazina (Montoya *et al*., 2006; Hang, 2010), glifosato (Sasal *et al*., 2010, Okada *et al*., 2016), imazapir (Porfiri *et al*., 2015).

En estudios de lixiviación en columnas de suelo sin disturbar del sudeste bonaerense se determinó que la **atrazina** resultó ser de móvil a moderadamente móvil y los factores de retardo reportados estuvieron entre 7,5 a 8,8 (Bedmar *et al.,* 2004) y 9,78 a 20,97 (Montoya *et al.*, 2006). Las pérdidas por lixiviación estuvieron entre el 1- 55% respecto al total agregado (Bedmar *et al.*, 2004; Montoya *et al.,* 2006).

En estos estudios realizados en columnas de suelo sin disturbar, a diferencia de los resultados observados en los ensayos de sorción, el mayor contenido de CO y las arcillas favorecen a la lixiviación de la atrazina. La materia orgánica favorece a la estructuración del suelo, lo que limita el acceso a los espacios de sorción (Montoya *et al*., 2006). Los suelos bajo siembra directa presentan mayor velocidad de lixiviación que los suelos bajo labranza convencional. Además, los suelos bajo siembra directa presentan mayor variabilidad en el potencial de lixiviación debido a las modificaciones en la porosidad que cada sistema de labranza confiere. Sin embargo, en cuanto al total de pérdidas por lixiviación, sólo se observaron diferencias entre sistemas de labranza en un suelo de textura más gruesa y menor contenido de MO. En el transporte de atrazina, resultaron ser más importantes las propiedades intrínsecas del suelo que el sistema de labranza (Montoya *et al*., 2006).

En lisímetros con dos series de suelos del norte de Buenos Aires, en condiciones de campo, se observó que la mayor lixiviación de atrazina ocurrió en los primeros 30 días después de la aplicación (DDA). Luego de 110 DDA, se observó que el porcentaje de lixiviación de atrazina era entre 0,035 y 0,14% y que en la primera capa del prefil del suelo sólo se encontraban concentraciones detectables del herbicida. Este resultado estuvo en concordancia con resultados de persistencia y sorción (Hang *et al*., 2010).

El **metribuzin** es más soluble y de menor sorción que la atrazina, esto se traduce en un potencial de lixiviación mayor (factor de retardo de 3,6 a 5,6) del primer herbicida, calificándolo como móvil en el suelo. En columnas de suelo disturbadas, metribuzin resulta ser más móvil en suelos con porcentaje de CO bajos (1,9 y 3,4%) que en aquellos donde el CO es cercano al 4% (Bedmar *et al*., 2004)

Para **glifosato**, Sasal *et al*., (2010) cuantificaron las pérdidas del herbicida por drenaje (en lisímetros) y por escurrimiento superficial (en parcelas de escurrimiento). En este estudio, se detectó glifosato en el agua de drenaje en tres fechas de muestreo con concentraciones medias que variaron entre 8,8 y 12,8 μgL^{-1}. La presencia de vías de flujo preferencial por macroporos, común en suelos muy estructurados y conducidos bajo siembra directa, favoreció la lixiviación de glifosato. Por otro lado, con respecto al escurrimiento superficial, el registro de lluvias durante la campaña estudiada fue muy

elevado con respecto al promedio anual histórico (>50%). Desde la aplicación de glifosato en presiembra hasta finalizar el ciclo del cultivo el registro de precipitaciones fue de 1430 mm y esto produjo una pérdida del 10% del herbicica por escurrimiento; registrándose 1 a 12 μgL^{-1} de glifosato en agua de escorrentía.

En base a los resultados obtenidos por Sasal *et al*., (2010), se han planteado otros estudios para estudiar las pérdidas de glifosato del suelo. Un primer estudio tuvo como objetivo analizar la aplicación de fertilizantes fosforados para disminur las pérdidas, en este sentido, se observó que dichos fertilizantes promovieron la pérdida de glifosato por transporte superficial después de 1 DDA (Sasal *et al*., 2015). En otro estudio realizado por Giaccio *et al*., (2016), se analizó el efecto de la presencia de vegetación riparia en los ambientes ribereños sobre la reducción de flujo de escorrentía y la retención de sedimentos y glifosato. Se observó que la retención de sedimentos y glifosato aumentó significativamente con el incremento de la biomasa aérea y de raíces presentes en el suelo. En este sentido, surge la necesidad de incorporar filtros naturales (arbóreos, herbáceos y cobertura de mantillo) para reducir el flujo de escorrentía superficial, que es tan importante para disminuir la entrada de contaminantes de origen agrícola que sean transportados al ambiente acuático por este medio (Giaccio *et al*., 2016).

Estos resultados sugieren la necesidad de más estudios para entender las interacciones entre los agroquímicos, en este sentido fertilizantes y herbicidas, para determinar el momento de aplicación adecuada de ambos, con el objetivo de reducir el riesgo de contaminación por escorrentía (Sasal *et al*., 2015).

Okada *et al*., (2016) estudiaron el transporte vertical de glifosato en columnas de suelo sin disturbar, comparando el efecto de labranza convencional y siembra directa, en tres tipos distintos de suelos (Tabla 2). Estos autores encontraron que menos del 0,24% del herbicida aplicado inicialmente fue recuperado en el lixiviado (Fig. 6) y no se observaron diferencias en cuanto a las labranzas.

La molécula de **imazapir** se mueve principalmente siguiendo el flujo de agua, observandose factores de retardo similares en suelos bajo sistemas de labranza convencional y siembra directa (Porfiri *et al*., 2015).

A modo de síntesis y comparación de la información recopilada en este documento, el proceso de transporte vertical se presentará de la siguiente manera:

- **Porcentaje de recuperación:** Este parámetro hace referencia al porcentaje del plaguicida que se recupera en la solución lixiviada, respecto al total aplicado en la superficie del suelo, una vez que ha concluído el período de lixiviación considerado. El plaguicida con mayor porcentaje de recuperación, en condiciones de ensayo similares, tiene un mayor potencial de lixiviación y cuando el plaguicida presenta un menor porcentaje de recuperación, priman los procesos de sorción y

degradación.

- **Factor de retardo:** Mide el tiempo de salida del plaguicida en la solución lixiviada, en relación al movimiento vertical natural del agua en ese suelo. Un mayor factor de retardo, significa que el plaguicida no se mueve junto con el flujo de agua, sino que sufre procesos de sorción-desorción, que condicionan y retardan el movimiento vertical del plaguicida. No se calcula el factor de retardo para los plaguicidas de bajo potencial de lixiviación.

En suelos argentinos observamos que el **potencial de lixiviación** de los plaguicidas estudiados **decrece** en el siguiente orden: **imazapir < metribuzín < atrazina < glifosato.** La comparación del porcentaje de recuperación se observa en la Figura 6 y la comparación entre factores de retardo se observa en la Figura 7. Los ensayos se realizaron en condiciones controladas, donde el transporte es inducido por un flujo constante o en experimentos de campo, donde el flujo es producto de las precipitaciones ocurridas en el ensayo.

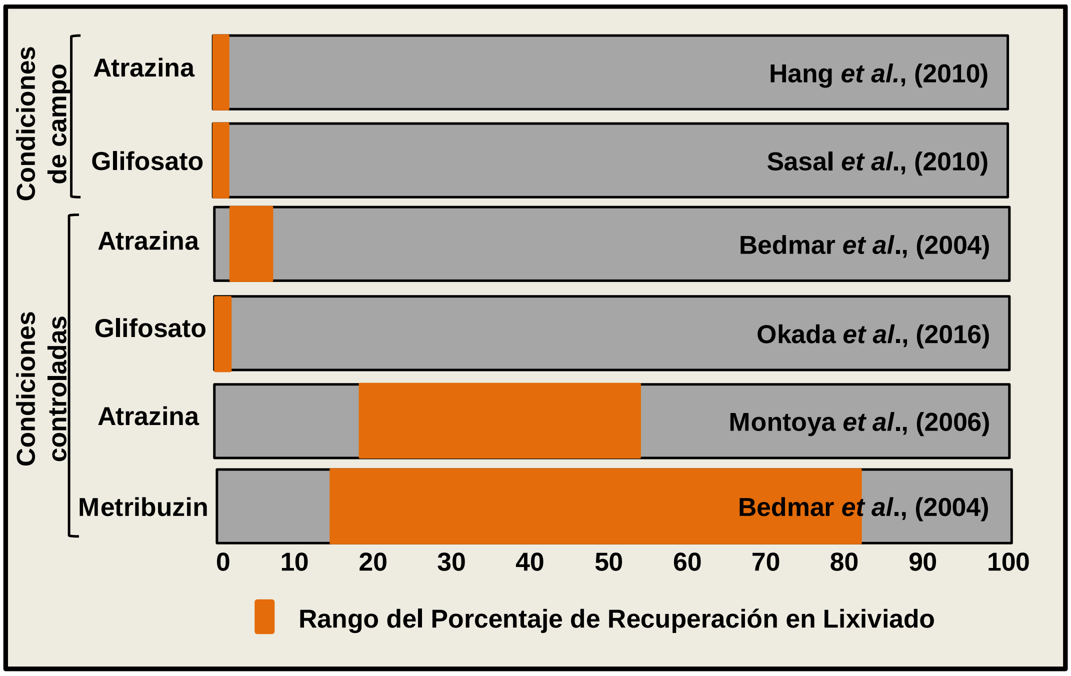


Figura 6: Porcentaje de recuperación en el lixiviado de distintos herbicidas en suelos argentinos

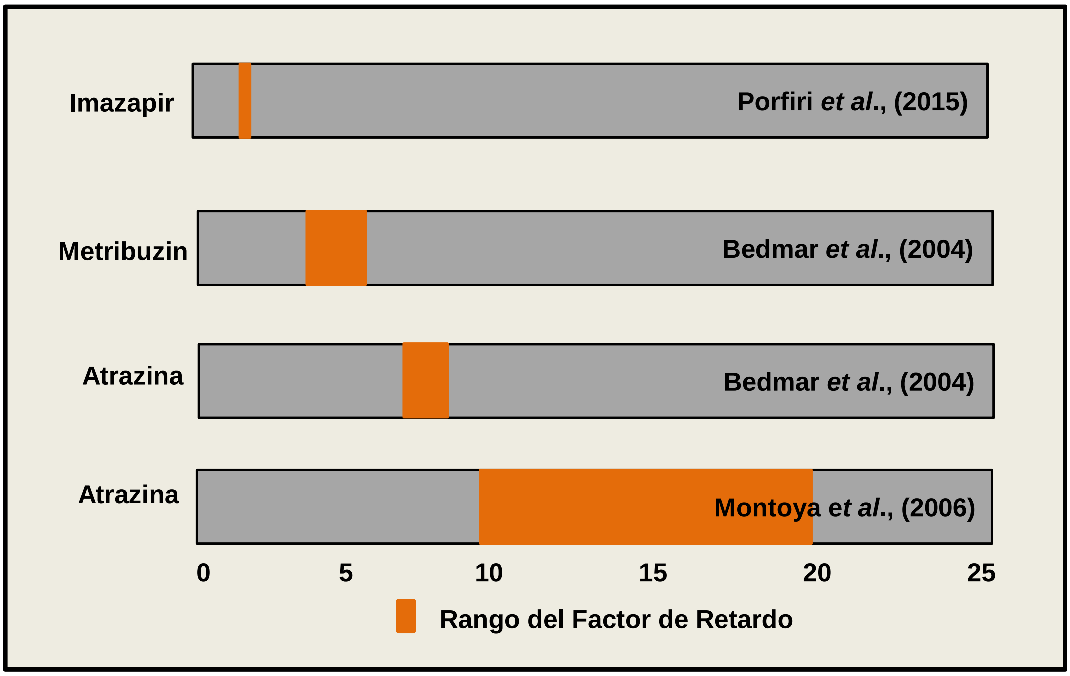


Figura 7: Factor de Retardo de distintos herbicidas en suelos argentinos

Proceso de degradación de plaguicidas en el suelo

Se entiende como degradación la transformación de la estructura química del plaguicida, la cual da lugar a compuestos más simples que no son necesariamente menos tóxicos que el original. El proceso de degradación puede llevarse a cabo por procesos abióticos (ej: hidrólisis, fotodegradación, reacciones rédox) y/o bióticos. La biodegradación por acción de los microorganismos del suelo constituye una de las vías más importantes. Los microorganismos degradan las cadenas carbonadas y otros elementos de los plaguicidas, utilizándolos como fuentes de energía y nutrientes (Singh y Walker, 2006).

La velocidad (tasa o cinética) del proceso de biodegradación está influenciada por diversos factores:

- **Biodisponibilidad del plaguicida:** Las moléculas de plaguicida adsorbidas a las partículas del suelo se encuentran menos biodisponibles para los microorganismos que aquellas que están disueltas en la solución (Hang *et al*., 2003; 2011). Es de suponer que los plaguicidas que presentan un alto coeficiente de adsorción, tienen una tasa de biodegradación menor que los de bajo coeficiente de adsorción. Sin embargo, aquellos plaguicidas con menores coeficientes de adsorción, no sólo se encuentran fácilmente disponibles para la acción de los microorganismos sino también, para ser transportados disueltos en el agua, por lixiviación o escurrimiento. Por otra parte, la estructura molecular de los plaguicidas facilita su degradación: por ejemplo, los

organofosforados son menos resistentes a la degradación que los organoclorados.

- **Composición y actividad de las comunidades microbianas del suelo:** Aplicaciones sucesivas de un determinado plaguicida, constituyen una presión selectiva que favorece la adaptación de una fracción de la biota del suelo que lo degrada rápidamente (Merini *et al*., 2007; Zabaloy *et al*., 2010; Hang *et al*., 2011; Fernández *et al*., 2013). En este sentido también se ha observado una co-adaptación que potencia el proceso de biodegradación de un plaguicida del que previamente no se contaba con historial de aplicación en ese suelo pero que sí había sido expuesto a usos sucesivos de otras moléculas pertenecientes a su grupo químico. En la literatura internacional, ejemplos de este tipo han sido descriptos para los grupos de plaguicidas: carbamatos, dicarboximidas, isotiocyanatos y organofosforados (Mitchell y Cain, 1996; Morel-Chevillet *et al*., 1996; Warton *et al*., 2002; Sing *et al*., 2005). Sin embargo, la capacidad de degradación intrínseca de un suelo, puede verse superada por el uso excesivo o repetido de los plaguicidas (Singh y Walker, 2006). Ante esta situación, el uso de las dosis recomendadas ha de ser el criterio de elección para garantizar la resiliencia del suelo. De esta manera, el impacto de la aplicación de plaguicidas sobre las comunidades microbianas y la biota del suelo se minimiza y las funciones de transformación y degradación de estos compuestos pueden contribuir a la recuperación del ecosistema.
- **Condiciones ambientales:** Entre las condiciones ambientales que regulan la degradación de los plaguicidas se destacan las propiedades del suelo y los factores climáticos. Las características físico-químicas del suelo como pH, contenido de materia orgánica, textura y potencial rédox condicionan el grado de adsorción del plaguicida y su disponibilidad. Los horizontes más profundos poseen menor capacidad de degradación de los plaguicidas, por presentar menor contenido de materia orgánica, por lo que su persistencia suele incrementarse en gran medida con la profundidad (Hang *et al*., 2005). La temperatura y las precipitaciones, influyen en la actividad microbiológica del suelo y por lo tanto, en la tasa de degradación. El régimen de precipitaciones, también regula el transporte de solutos del suelo y la biodisponibilidad de los plaguicidas.

Un concepto relacionado con la **degradación**, es el de **persistencia**. Se define como el período durante el cual un plaguicida conserva sus propiedades físicas, químicas y funcionales después de su aplicación. Es de gran importancia debido a que, junto con la movilidad, determina en gran parte el comportamiento ambiental de una sustancia. Los plaguicidas de mayor persistencia son considerados de mayor potencial de contaminación (Barriuso, 2000; Gustafson, 1989). La persistencia está principalmente determinada por la degradación de origen biológico, e íntimamente relacionada con la tasa o cinética de degradación.

La persistencia de un plaguicida se expresa a través de la **vida media** ($t_{1/2}$), la cual representa el tiempo requerido para que el 50% del plaguicida original aplicado se descomponga en otros

productos (Comfort *et al*., 1994). El $t_{1/2}$ se mide usualmente en laboratorio, bajo condiciones controladas de temperatura, humedad y oscuridad. En condiciones de campo, la temperatura del suelo, el contenido de humedad, el contenido de materia orgánica y el pH cambian constantemente, lo cual influye en gran medida, en la tasa de degradación. Por lo tanto, y al igual que la mayoría de los índices de comportamiento ambiental, los valores de vida media deberían considerarse como orientativos. En Argentina se han realizado estudios de persistencia y degradación de varias moléculas de plaguicidas.

Sabemos que la vía mas importante de degradación del **glifosato** en el suelo es microbiológica; en la cual los metabolitos principales de biodegradación son la sarcosina y el ácido amino metil fosfónico (AMPA). En términos de persistencia del glifosato en el medio ambiente, la Comunidad Europea reporta un $t_{1/2}$ de 4 a 180 días.

Respecto a los organismos con potencialidades para degradar el glifosato, en suelos argentinos se identificó una cepa del género *Bradyrhizobium* capaz de crecer en glifosato como única fuente de carbono y energía (Zabaloy y Gómez, 2005). En ambientes acuáticos se probó, en condiciones de laboratorio, la capacidad del mejillón dorado, *Limnoperna fortunei*, para reducir la concentración de glifosato (Di Fiori *et al*., 2012). Este organismo respondió con la activación de la función filtradora y rápidamente mineralizó el herbicida, debido en parte a los microorganismos presentes en el biofilm de sus valvas. Este resultado preliminar tendría dos implicancias ecológicas importantes: primero, la rápida disipación del glifosato en el agua disminuiría su efecto negativo en organismos sensibles y segundo, la presencia de este mejillón aceleraría la biodisponibilidad de fósforo para ser usado por los organismos autótrofos (Di Fiori *et al*., 2012).

En otro sentido, el **ácido 2,4-diclorofenoxiacético** (2,4-D) se biodegrada en el suelo y en el agua. Una vez en el suelo, es hidrolizado en forma de ácidos libres y luego convertido a 2,4 diclorofenol (2,4-DCP), que es el primer producto de la degradación. El $t_{1/2}$ de un formulado comercial de 2,4-D es de 7 a 14 días. Sin embargo, el 2,4-D y su metabolito primario 2,4-DCP pueden permanecer en suelos agrícolas por largos períodos de tiempo debido a su uso intensivo. Por ejemplo, una vez que el 2,4-D alcanza las aguas superficiales, su $t_{1/2}$ es de una a varias semanas, en condiciones de aerobiosis, mientras que puede exceder los 120 días en condiciones anaerobias (WHO, 2003).

Una cepa bacteriana autóctona capaz de utilizar el ácido 2,4-D como única fuente de carbono y energía fue aislada de un río contaminado en Buenos Aires, Argentina. La cepa se identificó como *Delftia sp*., y su actividad degradadora fue evaluada en condiciones aeróbicas en un microfermentador de flujo constante. La bacteria fue capaz de degradar 100 y 200 mgL^{-1} de 2,4-D en 24 y 28 hs, respectivamente y no se detectó toxicidad durante el proceso, ni en el efluente del reactor (González *et al*., 2012).

Respecto a la degradación de 2,4-D, Merini *et al*., (2007) observaron bajo condiciones experimentales, que los suelos de la Pampa Húmeda, sometidos a prácticas agrícolas intensivas y con historial previo de uso de fenoxi herbicidas, mostraron una mayor capacidad de degradación del 2,4-D. En ensayos de microcosmos, el 80% del herbicida fue degradado en 8 hs, producto de la acción de los microorganismos del suelo sometidos a aplicaciones sucesivas y por la acción de plantas de alfalfa que actuaron como potenciadoras de este efecto. Además, la persistencia de su metabolito primario 2,4-DCP disminuyó, dependiendo de ambos factores. En un microcosmos, se observó además que la aplicación de 2,4-D produjo un incremento de las bacterias degradadoras lo que podría ser interpretado como una capacidad beneficiosa de la comunidad microbiana que atenuaría el impacto del uso de este herbicida en el suelo estudiado (Zabaloy *et al*., 2010).

La persistencia de **atrazina** en el suelo puede ser elevada con $t_{1/2}$ de 28-115 días. A pesar de su prohibición en países de la Unión Europea, en Argentina es el tercer herbicida más usado.

Investigaciones realizadas en Argentina coinciden en que en los suelos donde se ha aplicado con anterioridad atrazina, su persistencia es menor. Su uso repetido en el campo es el factor que determina su mineralización acelerada, lo que es explicado mayormente por una adaptación de las comunidades microbianas (Hang *et al*., 2003).

La capacidad de diferentes organismos para degradar la atrazina permitió avanzar en el aislamiento de bacterias del género *Arthrobacter* que la utilizaron como fuente de nitrógeno para su crecimiento (Fernández *et al*., 2013) y bacterias, fundamentalmente del género *Bradyrhizobium*, que fueron capaces de usar la atrazina y denitrificar al mismo tiempo, lo que resulta de gran interés para mejorar la calidad de aguas y suelos contaminados (Vercellino y Gómez, 2013). Con respecto a la fitorremediación, se comprobó la eficiencia de *Lolium multiflorum*, a escala de laboratorio, como especie útil para tal fin, ante dosis superiores a las recomendadas agronómicamente (Merini *et al*., 2009).

Existen evidencias que demuestran que la mineralización de la atrazina está determinada tanto por la interacción entre las propiedades edáficas, los tipos de manejo y la adaptación de las comunidades microbianas del suelo originada por repetidas aplicaciones.

El contenido de materia orgánica determina la estabilización de la atrazina en el suelo, favoreciendo su adsorción. Este proceso está asociado a la estratificación de la materia orgánica fresca, preferencialmente en las fracciones más gruesas del suelo > 50 μm (Hang *et al*., 2003; 2007a). Así mismo, independientemente de las aplicaciones previas de atrazina, la mineralización es mayor en la capa superficial (0-2cm; 0-5cm) que en las subsuperficiales (2-5cm; 5-10cm) (Hang *et al*., 2007a; 2007b).

En suelos de Córdoba, los $t_{1/2}$ fueron de 16 y 41 días para suelos con y sin historia de aplicación de

atrazina, respectivamente y de 31 y 40 días para suelos con cultivo y con cobertura natural respectivamente, a una profundidad de muestreo 0-20 cm. Esto sugiere una interacción diferencial entre los microorganismos degradadores de atrazina y diferentes tipos de plantas (Hang *et al*., 2003; 2007).

Considerando las propiedades del suelo, la persistencia de **atrazina**, **metribuzin** y **simazina** en suelos de Balcarce y San Cayetano (sudeste bonaerense) se incrementaron al aumentar las dosis de aplicación de los herbicidas, relacionándose con los bajos contenidos de materia orgánica y un elevado pH (Fuscaldo *et al*., 1999). El contenido de materia orgánica fue de 5,5 y 2,9% y el pH fue de 5,8 y 6,7 para Balcarce y San Cayetano, respectivamente. Sin embargo, para atrazina, Delmonte *et al*., (1996), no encontraron un patrón definido del $t_{1/2}$ respecto de las dosis iniciales aplicadas y los tipos de suelos para San Cayetano y Gral. Villegas (Tabla 2).

En suelos de General Villegas (Buenos Aires) y Manfredi (Córdoba), los $t_{1/2}$ de atrazina estuvieron entre 9 y 19 días dependiendo de las dosis iniciales de aplicación y el tipo de suelo (Hang *et al*., 2007b) (Tabla 2).

Teniendo en cuenta dichos factores, se determinó que existe un comportamiento diferencial en cuanto a la mineralización de atrazina en Argiustoles y Haplustoles de la provincia de Córdoba bajo siembra directa. El Argiustol mostró una mineralización rápida, tanto en la superficie como en los horizontes más profundos (> 90 cm). En el Haplustol, la mayor capacidad de mineralización fue encontrada en el horizonte A aunque fue mucho menor que en el otro suelo. En la superficie, las diferencias estuvieron relacionadas con el tipo de manejo (rotación soja/maíz vs monocultivo de soja) y las aplicaciones previas del producto. Las diferencias observadas en los horizontes más profundos estuvieron relacionadas probablemente a las características del material pedológico (Hang *et al*., 2005). También para un suelo Haplustol éntico, al sur de Córdoba, la persistencia de la atrazina estuvo influenciada por diferentes tipos de manejo para el control de malezas de invierno (barbecho químico y cultivo de cobertura de cereales). En este ensayo se observó la más alta mineralización en el barbecho químico y existió una degradación diferencial en los primeros 5 centímetros de profundidad en suelos bajo siembra directa (Hang *et al*., 2007).

Uno de los insecticidas más utilizados en el cultivo de soja es el **clorpirifos**, sin embargo, los trabajos que estudian su degradación o persistencia son escasos en nuestro país. Su degradación en el suelo se lleva a cabo por dos mecanismos: hidrólisis química y actividad microbiana. El $t_{1/2}$ en el suelo varía de 10 a 120 días y el principal producto de su degradación es 3, 5, 6 -tricloro 2 pyridinol (TCP). En la mayoría de los casos, las bacterias aeróbicas tienden a transformar el clorpirifos por hidrólisis para producir el ácido dietil tiofosfórico (DETP) y TCP, que se acumula sin un posterior metabolismo (Singh *et al*., 2003). En suelos con pH básico, la comunidad microbiana transforma clorpirifos co-

metabólicamente en TCP (Marino y Ronco, 2005). El análisis de la persistencia de clorpirifos en un suelo de la provincia de Buenos Aires reportó un $t_{1/2}$ de 15,07 y 5,68 días para concentraciones del producto de 3 y 6 $mgKg^{-1}$, respectivamente (Álvarez *et al*., 2013b).

La degradación de **clorpirifos**, **trifluralina** y **procimidona** -aplicados comúnmente en suelos hortícolas- se estudió en el Distrito de Moreno (Buenos Aires) (Querejeta *et al*., 2014). El $t_{1/2}$ de clorpirifos fue de 16 días, y para trifluralina y procimidona fue de aproximadamente 3,6 días. En suelos similares sin actividad hortícola (suelo de referencia), el $t_{1/2}$ de estos plaguicidas fue significativamente mayor, indicando la existencia de una respuesta adaptativa de las comunidades microbianas autóctonas a la presión de aplicaciones sucesivas de estos compuestos. La mayoría de los aislamientos obtenidos de estos suelos fueron identificados preliminarmente del género *Pseudomonas* (Querejeta *et al*., 2014).

Dentro del grupo de las **sulfonilureas**, la degradación del **metsulfurón-metil** es favorecida por la disminución del pH, las altas temperaturas y la humedad en el suelo, siendo la hidrólisis la principal vía de degradación, especialmente en suelos ácidos. Algunos estudios reportan pocos efectos o cambios menores sobre la respiración del suelo con el agregado de metsulfurón-metil. En suelos del sudeste bonaerense, al aumentar la dosis inicial de metsulfurón-metil y **clorimurón**, se incrementó su persistencia en el suelo, lo cual fue más evidente en suelos de San Cayetano respecto a los de Balcarce, debido a su menor contenido de materia orgánica y pH más bajo (Tabla 2). El $t_{1/2}$ para metsulfurón-metil fue de 38 a 51 días en Balcarce y 54 a 84 días en San Cayetano, mientras que para clorimurón fue de 30 a 43 días en suelos de Balcarce y de 50 a 69 días en San Cayetano (Bedmar *et al*., 2006).

Por otra parte, la molécula del **imazapir** presenta un $t_{1/2}$ que oscila entre los 25 y 142 días (Senseman, 2007). Su naturaleza anfótera le permite existir en distintas formas: aniónica, neutra y catiónica, dependiendo del pH. La principal vía de disipación del imazapir es la degradación microbiana, aunque se sabe que menos del 40% es degradado químicamente. Las principales propiedades del suelo que influencian el movimiento y la persistencia del imazapir son el pH, el contenido de arcilla y la materia orgánica (Mangels 1991; Gianelli *et al*., 2013). Trabajos de persistencia y adsorción del imazapir en suelos de las provincias Buenos Aires, La Pampa y Misiones, mostraron que el $t_{1/2}$ del compuesto aumenta a medida que el pH disminuye y el contenido de arcilla, hierro y aluminio aumentan. La adsorción tuvo un efecto limitante en su tasa de degradación (Gianelli *et al*., 2013) (Tabla 2).

En el caso de los **plaguicidas organoclorados**, sus propiedades químicas los hacen muy resistentes a la degradación biológica, por lo que son altamente persistentes (Iwata *et al*., 1994). Debido a su espectro de distribución y difícil biodegradación, estos compuestos representan una seria amenaza

para la salud pública y para la mayoría de las formas de vida. La persistencia de **lindano** y **heptacloro** fueron estudiadas en un suelo de Balcarce bajo condiciones de campo. El $t_{1/2}$ determinado para lindano fue de 9,4 y 8,6 semanas para aplicaciones de 2 y 4 $Kgha^{-1}$ de ingrediente activo, respectivamente. El 96,5% de lindano desapareció después de 55 semanas; mientras que el 73,9% del heptacloro extractable permanecía unido al suelo. Ninguno de los dos plaguicidas fue detectado en las aguas de percolado del suelo, lo que demostró su alta adsorción a las partículas de suelo (Pereyra *et al.*, 1998).

Tabla 2: Tiempo de vida media ($t_{1/2}$) en suelos para distintos plaguicidas según profundidad de muestreo, dosis e historial de aplicación

Molécula / $t_{1/2}$ *	**Localidad**	**Profundidad (cm)**	**Dosis**	**$t_{1/2}$****	**Historial de aplicación**	**Bibliografía**
Atrazina 75 días	San Cayetano	0-15	**µg/g suelo** 2,32; 1,16; 0,58	58; 47; 65	No	Delmonte *et al*, 1996
	Balcarce			40; 44; 73		
	González Chaves			31; 43; 99		
	Manfredi	0-2 2-5	**µmol/Kg suelo** 6,7	10 15	Sí	Hang, 1997b
		0-2 2-5	13,5	9 12		
	Gral Villegas	0-2 2-5	**µmol/Kg suelo** 6,7	16 16	Sí	
		0-2 2-5	13,5	19 18		
	San Cayetano	0-15	**µg/g suelo** 1,16	130	No	Fuscaldo, 1999
	Balcarce			78		
Metribuzin 11 días	San Cayetano	0-15	**µg/g suelo** 0,28	77	No	Fuscaldo, 1999
	Balcarce			66		
Simazina 60 días	San Cayetano	0-15	**µg/g suelo** 1,45	156	No	
	Balcarce			81		

* Tiempo de vida media típico en días reportado en Pesticide Properties DataBase http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/index.htm (Consulta Octubre 2015); ** Tiempo de vida media en días observado en suelos argentinos.

Tabla 2 *(continuación)*

Molécula / $t_{1/2}$ *	Localidad	Profundidad (cm)	Dosis aplicada	$t_{1/2}$**	Historial de aplicación	Bibliografía
Clorimurón 40 días	San Cayetano	0-15	**ng/g suelo** 3,6; 7,2; 14,4; 21,6	50; 55; 60; 69	No	Bedmar *et al*, 2006
	Balcarce			32; 30; 43; 40		
Metsulfurón-metil s/d	San Cayetano	0-15	**ng/g suelo** 1,15; 2,3; 4,6; 6,9	54; 75; 82; 84	No	
	Balcarce			38; 46; 51; 51		
Imazapir 11 días	Tandil	0-15	**g/ha** 80	75	Sí	Gianelli *et al*, 2013
	Anguil			37		
	Cerro Azul			121		
Clorpirifos 50 días	Navarro	0-10	**mg/Kg** 3; 6	15,07; 5,68		Álvarez *et al*., 2013b
	Distrito de Moreno	S/R	**µg/g suelo** 15; 35	16	Sí	Querejeta *et al*., 2014***
Trifluralina 181 días	Distrito de Moreno	S/R	**µg/g suelo** 15; 35	3,6	Sí	Querejeta *et al*, 2014***
Procimidona 7 días		S/R	15; 35	3,7	Sí	

* Tiempo de vida media típico en días reportado en Pesticide Properties DataBase http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/index.htm (Consulta Octubre 2015); ** Tiempo de vida media en días observado en suelos argentinos. *** Referencia a suelos con historial de aplicación. S/R: sin reportar.

Impacto Ambiental

El objetivo de la incorporación de plaguicidas en los sistemas productivos es el control de malezas y plagas, en este sentido, se aplican tanto sobre los cultivos como en el suelo descubierto. Sin embargo, no es la única "*función*" que tienen estos químicos en el medio ambiente, es decir, no sólo pueden afectar las malezas del suelo y/o las plagas que combaten, sino que su efecto adverso residual se ve aumentado al atacar de forma indirecta a los organismos no blanco del suelo y de otros ambientes (acuáticos y aéreo), que también son destino de estas moléculas.

Esta sección consta de tres apartados, en el primero se ha recopilado información acerca del impacto sobre la microflora, mesofauna y macroflora del suelo; mientras que en las siguientes se ha realizado una recopilación acerca de la presencia de plaguicidas en el suelo y en cuerpos de agua superficiales y subterráneos, y de los efectos sobre la biota en el suelo y cuerpos de agua. En este punto, es necesario definir al término matriz ambiental como todo compartimiento en donde se pueden encontrar particionado los plaguicidas (suelo, agua, material particulado en suspensión, sedimento de fondo, biota), nosotros haremos mención al término matriz ambiental incluyendo suelo, agua, material particulado y sedimento; mientras que para referirse a la matriz biota, sólo lo haremos como biota.

Impacto sobre las comunidades microbianas, de mesofauna y macrofauna benéficas del suelo

La estructura de las comunidades, la riqueza y diversidad de las especies edáficas y la interacción entre ellas tienen importantes implicancias en el funcionamiento del ecosistema (Pratt *et al*., 1997). En Argentina existen trabajos acerca del impacto de la aplicación de plaguicidas sobre microorganismos y mesofauna del suelo, en los que se reportan tanto efectos nulos, mínimos y/o transitorios en la composición y funcionamiento de las comunidades, como efectos adversos sobre grupos benéficos específicos.

El trabajo pionero de Frioni (1981) sobre el impacto en la **comunidades microbianas**, reportó que la aplicación de **2,4-D** a la dosis recomendada no producía efectos sobre la respiración y actividad deshidrogenasa del suelo, mientras que dosis de 322 $mgKg^{-1}$ inhibían temporariamente estas dos variables y deprimían el número de microorganismos degradadores de celulosa y de *Azotobater*. Posteriormente se determinó que la aplicación del 2,4-D alteraba la adhesión de *Azospirilum brasilense* a las raíces de la planta de maíz, hecho que implicaría una afectación indirecta sobre la asociación beneficiosa de estos diazótrofos y las raíces de las plantas, como promotores del crecimiento vegetal (Jofré *et al*., 1995). Paralelamente, otros autores también observaron que este

herbicida redujo el número de células viables de *A. brasilense* (Castro *et al*., 1996), afectando las síntesis de ADN, ARN y de proteínas a nivel ribosomal. Además, el herbicida produjo una disminución en el contenido de poliaminas y hormonas vegetales producidas por esta bacteria.

Al evaluar el efecto del **glifosato** sobre la estructura y el funcionamiento de las comunidades microbianas de dos suelos de Córdoba, Bórtoli *et al*., (2012) encontraron que un suelo sin historial de aplicación fue más sensible al herbicida que otro con historial de aplicación previo. En condiciones controladas, la actividad microbiana y la biomasa microbiana no fueron afectadas por la aplicación del herbicida a las concentraciones recomendadas a campo. Sin embargo, la respiración microbiana aumentó significativamente en el suelo sin historial de aplicación, pero a dosis elevadas del producto (aquellas que simulan un derrame) se observó un efecto contrario. Por su parte, en el suelo con historial de aplicación, las bacterias cultivables y los hongos aumentaron al aumentar las concentraciones de glifosato.

La aplicación de **glifosato** conjuntamente con **2,4-D** y **metsulfuron-metil** produjo efectos mínimos y transitorios en la actividad microbiana, la densidad bacteriana y la riqueza funcional en distintos suelos de la provincia de Buenos Aires (San Román, Saldungaray y Bordenave) (Zabaloy y Gómez, 2008). Un trabajo postrerior, también reportó efectos mínimos en la estructura y la función de las comunidades microbianas de suelos agrícolas de Zavalla y Coronel Dorrego aplicados con glifosato en condiciones de laboratorio. Suelos prístinos de estos sitios inoculados con este herbicida mostraron una respuesta de estrés en especies sensibles, reflejado en un aumento de la respiración, lo que no fue detectado en los suelos con historial (Zabaloy *et al*., 2012).

La tolerancia de las cepas de *Rhizobium*, aisladas de nódulos de raíces de variadas legumbres, a los plaguicidas **2,4-D, glifosato, dicamba, atrazina** y **metsulfurón-metil** fueron variables: la mayoría de las cepas fueron tolerantes al dicamba, metsulfurón - metil y la atrazina (Zabaloy y Gómez, 2005). Sin embargo, el 2,4-D redujo el crecimiento de cepas de *Rhizobium* e inhibió el crecimiento de *Mesorhizobium* y *Bradyrhizobium*, mientras que el glifosato disminuyó el crecimiento de algunas cepas de *Mesorhizobium* y *Bradyrhizobium*. Un efecto negativo del glifosato sobre el crecimiento de la población de *Rhizobia* (*Rhizobium*, *Mesorhizobium*, *Ensifer* y *Bradyrhizobium*) también fue observado por Vercellino y Gómez (2013).

La aplicación de plaguicidas en el cultivo de maní afectó negativamente el número de bacterias diazotróficas simbióticas y de vida libre, así como la actividad nitrogenasa en el suelo (Angellini *et al*., 2013). El estudio fue realizado a campo en Río Cuarto, Córdoba, en un suelo Hapludol típico en el que se aplicaron glifosato + imazetapir en pre- y pos-emergencia y azoxystrobina + cyproconazol a los 45 días posteriores a la siembra. Para comprobar el efecto individual de cada uno de los agroquímicos se realizó un ensayo en invernáculo. En el campo, la disminución del número de

bacterias diazotróficas fue mantenido en el tiempo sin poder recuperar las condiciones previas a la aplicación, incluso después de un año del tratamiento, lo que podría afectar al próximo cultivo. En el caso de la actividad nitrogenasa, no se observó un efecto marcado en el tiempo, pues la actividad se recuperó en el corto plazo. En los estudios de invernáculo, con la aplicación del glifosato por separado, también se observó una disminución del número y la diversidad de bacterias fijadoras de nitrógeno, tanto de vida libre como simbionte, sin detectarse cambios en la actividad nitrogenasa.

Por su parte, Druille *et al*., (2013a; b) estudiaron los efectos de la aplicación del glifosato sobre los hongos micorrícicos arbusculares (HMA), tanto para aplicaciones directas en el suelo como indirectas en el follaje de las plantas hospedantes. De esta manera, determinaron que había efecto en ambas situaciones: i) cuando sólo se inoculaba el suelo disminuía la colonización, medida a través de la formación de arbúsculos, así como también de la viabilidad de las esporas; ii) cuando sólo se trataba el follaje de la planta, disminuía la colonización total, aún con bajas concentraciones del herbicida (0,8 y 3 L ha^{-1}). Estos parámetros fueron dependientes de las especies: *Paspalum dilatatum* y *Lotus tenuis*. Los autores plantearon dos implicancias de esta observación. Por un lado el glifosato, al regular la viabilidad de los propágulos de los HMA en el suelo y su capacidad de formar arbúsculos, que determina la toma de nutrientes por la planta, puede conducir a cambios florísticos en la comunidad de plantas silvestres en el corto y mediano plazos, lo cual puede afectar también la diversidad de HMA, considerando la dependencia entre ambas comunidades. Por otro lado, al ser los HMA altamente sensibles al herbicida, el daño causado podría no sólo ser percibido en su área de aplicación, sino además en áreas colindantes, a través de la deriva por el viento.

En ambientes acuáticos, los estudios de impacto de la aplicación de plaguicidas sobre grupos de interés son importantes porque, se han detectado este tipo de moléculas, tanto en agua como en sedimentos. En este sentido, el glifosato, en su formulación comercial Roundup, disminuyó la abundancia de estas poblaciones, al afectar sus fuentes de energía por enriquecimiento con fósforo del ambiente acuático aportado por esta molécula (Pérez *et al*., 2007).

En las **comunidades de mesofauna y macrofauna** se destacan los trabajos realizados por Salvio *et al*., (2011; 2013), donde se estudió el efecto de cebos granulados en el campo sobre la abundacia y diversidas de meso y macrofauna benéfica del suelo. Comúnmente los cebos granulados a base de metaldehído y carbaril son utilizados para combatir babosas y bichos bolita. En un primer estudio se observó que distintos tipos de cebos a base de metaldehído y/o carbaril no afectaron ni la abundacia ni la diversidad de mesofauna y macrofauna (anélidos, nematodes y artrópodos) (Salvio *et al*., 2011). Sin embargo, en un segundo estudio, se observó que si se evalúa a los organismos por grupos funcionales (detrítivoros, predadores, herbívoros y omnívoros) sí existe un efecto adverso de los cebos granulados, encontrándose una disminución en los herbívoros y omnívoros. Los autores

concluyen que debería realizarse un uso apropiado de los cebos o bien considerar otra alternativa de manejo que asegure la conservación y el equilibrio biológico de estos organismos (Salvio *et al*., 2013).

Presencia de plaguicidas en matrices ambientales

El concepto de destino ambiental hace referencia a la partición, no deseada, de un plaguicida en las matrices ambientales. Es un concepto intrínsecamente asociado a factores dinámicos, tanto porque la adsorción, transporte y degradación son procesos que en condiciones naturales se dan simultáneamente, como porque los factores ambientales, de manejo y presión de uso varían espacial y temporalmente.

En este apartado se describe la presencia de residuos de plaguicidas en matrices ambientales a nivel de cuencas y sub-cuencas de Argentina.

La **atrazina** es el compuesto de mayor frecuencia de detección en diferentes cuencas hidrográficas argentinas. Esto se debe a su alta presión de uso, siendo el tercer herbicida más utilizado en el país, y sus altas movilidad y persistencia. En sub-cuencas de Buenos Aires y Misiones se detectó en más del 80% de las muestras mientras que en la provincia de Tucumán, en alrededor del 40% de las muestras (De Gerónimo *et al*., 2014), (Fig. 8). Estos autores reportan concentraciones de atrazina en el intervalo de 0,025 a 1,4 μgL^{-1}.

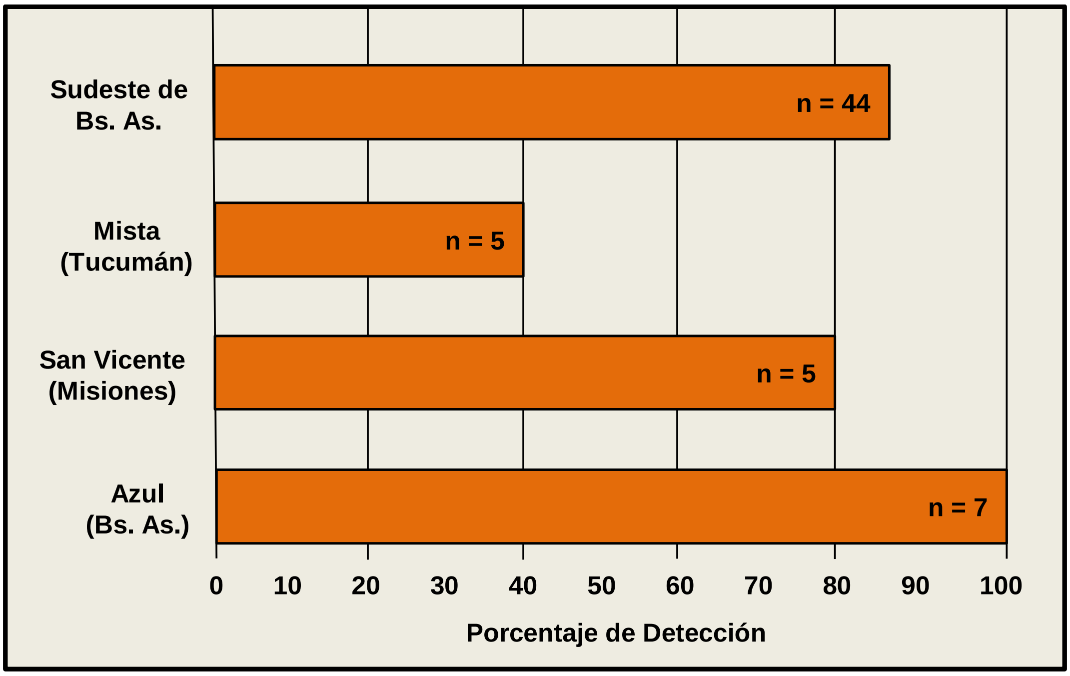


Figura 8: Porcentaje de detección de atrazina en agua superficial de cuencas argentinas (n=número de muestras)

A diferencia de atrazina, el **glifosato** se transporta preferentemente adsorbido al material particulado y no disuelto en agua (Aparicio *et al*., 2013). En suelos del sudeste bonaerense, el glifosato estuvo presente en un rango de concentraciones de 35 a 1502 μgKg^{-1}, mientras que el rango de concentración de su metabolito, AMPA, fue de 299 a 2256 μgKg^{-1}. En 44 cursos de agua superficial, circundantes a estos suelos, se realizó un muestreo en tres momentos (Abril, Agosto y Septiembre de 2012) posteriores al muestreo de suelo y se detectó glifosato y AMPA. Los porcentajes de detección en agua de glifosato y AMPA, disminuyeron con el tiempo, comenzando con valores de 35% y 33% en abril, de 1 y 7% en agosto y de 4% y no detectable (nd), respectivamante (Fig. 9). El porcentaje de detección en material particulado fue en todos los casos superior al 53% para glifosato y al 11% para AMPA. Esto indica la gran afinidad del glifosato y su metabolito por el suelo y que la escorrentía superficial del agua que transporta partículas de suelo alcanza los cursos superficiales de agua, transportando al glifosato y el AMPA. En sedimento de fondo de arroyos el glifosato se detectó en el 66% y el AMPA en el 89% de las muestras (Aparicio *et al*., 2013). Por otra parte, en cursos de agua del norte de Buenos Aires (sub-cuenca del Arroyo Arrecife) también se ha registrado la aparición de glifosato y AMPA, encontrándose 0,10-0,70 mgL^{-1} de glifosato en agua superficial y entre 0,5-5,0 $mgKg^{-1}$ en suelos y sedimentos (Peruzzo *et al*., 2008).

En la cuenca del Rio Quequén, Lupi et al., (2015) hallaron que las concentraciones de glifosato + AMPA, en suelos superficiales de 0-5 cm de profundidad, durante el período de pre-aplicación del herbicida, estuvieron en el rango de 0,093-0,163 µgg-1, siendo 20 veces mayores a las encontradas en el suelo control (0,005 µgg-1). Los autores observaron una disminución de las concentraciones de glifosato + AMPA al aumentar la profundidad del suelo y fuertemente correlacionados con el CO y el pH.

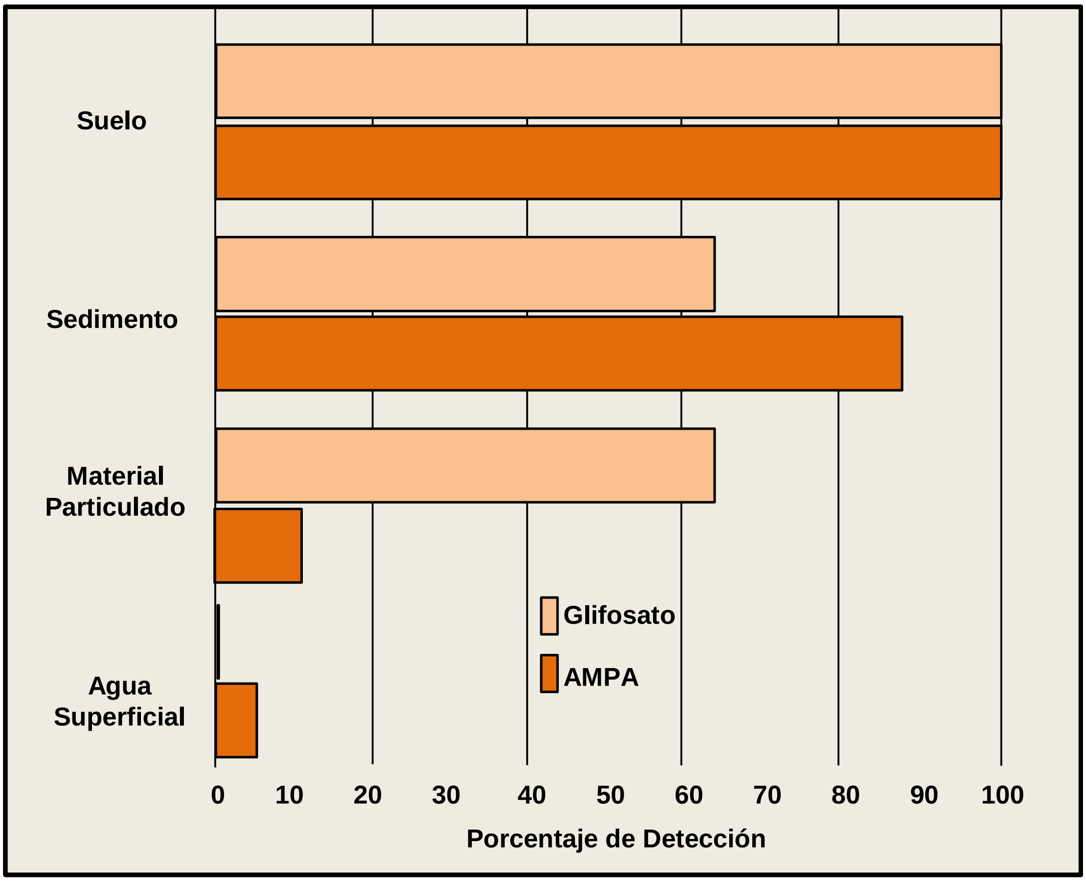


Figura 9: Porcentaje de detección de glifosato y AMPA en distintas matrices ambientales de cursos de agua superficial del Sudeste Bonaerense

El **metsulfurón-metil** fue detectado en el 72% de las 44 muestras colectadas en el sudeste bonaerense, en concentraciones entre 0,027-0,033 μgL^{-1} y en el 57% de las muestras del Río Azul, en concentraciones por debajo del límite de cuantificacion (De Gerónimo *et al*., 2014).

Estos mismos autores reportan, en el arroyo Mista, **imazapic** en el 60% de las muestras analizadas, en un intervalo de concentraciones de 0,048-0,28 μgL^{-1}. El imazapic y la atrazina, ambas detectadas en esta sub-cuenca, se utilizan para el cultivo de caña de azúcar entre otros.

En la cuenca del Río Suquía, Córdoba, se observaron concentraciones elevadas de plaguicidas en zonas con prácticas de agricultura intensiva, siendo las moléculas predominantes **atrazina** (máx = 0,4339 μgL^{-1}), **α-cipermetrina** (máx = 0,1217 μgL^{-1}) y **endosulfán sulfato** -metabolito altamente persistente del endosulfán- (máx. = 0,1067 μgL^{-1}). En las zonas urbanas, el plaguicida prevalente fue la α-cipermetrina; los autores señalaron la necesidad de estudiar la presencia de plaguicidas, considerando tanto zonas rurales como urbanas (Bonansea *et al*., 2013). La presencia del insecticida

cipermetrina, también fue estudiada por Marino y Ronco (2005), donde se encontró presente en el 34% (rango: nd-194 μgL^{-1}) y en el 83% (rango: nd-1075 μgL^{-1}) de las muestras analizadas en agua superficial y sedimento, respectivamente en la sub-cuenca Pergamino-Arrecife. Jergentz *et al.*, (2005), también estudiaron la presencia de cipermetrina en agua superficial y material particulado, en los Arroyos Brown y Horqueta, siendo detectada en el 77% (rango: nd-0,71 μgL^{-1}) y 67% (rango: nd-13,2 μgL^{-1}), respectivamente.

Dentro del grupo de los insecticidas, además de la α-cipermetrina anteriormente mencionada, se detectó **clorpirifos** en cuencas superficiales de la región Pampeana Húmeda, en los valles de producción frutícola de la Patagonia y en las cuencas del Río Suquía y Arroyo Mista. En la región pampeana, el porcentaje de detección fue mayor al 40% en todas las matrices ambientales, a excepción de los cursos de agua del arroyo (Jergentz *et al*., 2005; Marino y Ronco, 2005; Rovedatti *et al*., 2001).

En los valles de producción de frutales del Río Neuquén fue considerable la detección de **azinfos-metil** en el 65% (rango: nd-22,48 μgL^{-1}), **carbaril** en el 40% (rango: nd-45,7 μgL^{-1}) y clorpirifos en el 26% (rango: nd-1,16 μgL^{-1}) de las muestras. Además, azinfós-metil es un compuesto de alta movilidad vertical en el suelo, considerando que se detectó en el 65% de las muestras del acuífero libre del Valle del Río Neuquén (Loewy *et al*., 1999). Otro insecticida con alta tasa de detección en aguas superficiales del sudeste bonaerense fue el **imidacloprid** en el 43% de las muestras (rango: nd–0,001 μgL^{-1}) (De Gerónimo *et al*., 2014).

En diferentes cuencas argentinas, se ha estudiado intensamente la presencia de **plaguicidas organoclorados** en matrices ambientales (agua, sedimentos, material particulado y suelo); los que han presentado la mayor frecuencia de detección ó en mayores concentraciones corresponden a las familia del H.C.H. (lindano y sus metabolitos) y endosulfán (Menone *et al*., 2000a; 2001; 2004; 2006; Cataldo *et al*., 2001; Rovedatti *et al*., 2001; Baudino *et al*., 2003; Miglioranza *et al*., 1999; 2003a; 2003b; 2004; 2013; Marzio *et al.*, 2010; Isla *et al*, 2010; Gonzalez *et al.*, 2012; 2013; Grondona *et al*., 2014; Ballesteros *et al.*, 2014).

Finalmente, en el grupo de fungicidas, se destaca la presencia de **tebuconazol**, con una detección del 91 y 14% de las muestras extraídas en cuencas del sudeste y centro de Buenos Aires. En Misiones, este fungicida se detectó en el 60% de las muestras analizadas (De Gerónimo *et al*., 2014). Por otra parte, **epoxiconazol** se detectó en el 43% y 45% de las muestras extraídas en cuencas del sudeste y centro de Buenos Aires, respectivamente.

Biomonitoreo de plaguicidas en ecosistemas acuáticos superficiales

En las últimas décadas, el incremento de la contaminación provocada por la liberación desmesurada de distintas clases de químicos ha afectado el medio ambiente y la salud de los organismos. Por tal motivo, existe una gran necesidad de utilizar métodos rápidos y precisos, por un lado, para la detección y evaluación de la contaminación y, por otro, para estudiar los efectos sobre los organismos.

El *Monitoreo* consiste en la medición sistemática en el tiempo de variables y procesos relacionados a un problema específico. El *monitoreo ambiental* incluye observaciones y mediciones de parámetros biológicos, químicos y físicos, de acuerdo a un régimen metodológico preestablecido en el tiempo, para colectar suficiente información y evaluar la calidad del medio ambiente (por ejemplo, agua, aire, suelo). El objetivo central de la *Toxicología Acuática* es el *monitoreo biológico*, mejor conocido como **biomonitoreo**, en el cual la utilización de organismos vivos acuáticos de forma regular y sistemática se realiza para evaluar cambios en el medio ambiente y la calidad del agua. Así, la definición incluye el análisis del estado del medio ambiente mediante el biomonitoreo de individuos, especies, poblaciones y/o comunidades para entender los cambios que pueden ocurrir como resultado de la exposición a contaminantes durante períodos de tiempos cortos o extensos. El biomonitoreo es importante debido a que las respuestas biológicas (*efectos*) pueden ser observadas a concentraciones de las sustancias químicas por debajo de los límites de detección analíticos o luego de que la exposición a dichas sustancias haya cesado. Los organismos **bioindicadores o biomonitores**, pueden incluir varios miembros de la flora y/o fauna de un ambiente acuático, los cuales sirven para evaluar la calidad del agua (Rand *et al*., 1995).

De este modo, el **Biomonitoreo** puede apoyarse en la química ambiental con el objetivo de *determinar los niveles de distintas clases de contaminantes en los tejidos de los organismos indicadores* animales (vertebrados e invertebrados) y vegetales; y/o apoyarse en la ecotoxicología con el objetivo de *determinar los efectos tóxicos de las sustancias liberadas al ambiente sobre los organismos indicadores*.

Esta sección consta de información de la determinación de niveles de residuos de plaguicidas organoclorados (POCs) en los tejidos de organismos dulceacuícolas vegetales y animales, y de los efectos *in situ* de las aplicaciones de plaguicidas sobre biota no blanco de ecosistemas acuáticos.

- **Bioacumulación de plaguicidas organoclorados en biota acuática**

De todos los contaminantes presentes en el medio ambiente, los plaguicidas son los más ampliamente criticados debido a su aplicación masiva y directa en los sistemas naturales. La aplicación de plaguicidas en los ambientes bajo cultivo puede alzanzar áreas adyacentes creando

preocupación por la exposición de organismos no blanco a estos productos (Connell, 1997).
En Argentina, la actividad agropecuaria se encuentra fuertemente ligada a la disponibilidad de agua, lo cual resulta en una relación directa de la localización de los campos cultivados con ecosistemas acuáticos superficiales y/ó subterráneos. Asimismo, el uso de aeroplanos y/o pulverizadores autopropuslados (mosquitos) para la aplicación de plaguicidas en toda la extensión de los campos, puede causar una introducción directa en los cursos de agua superficiales. A este hecho se le suman la incorporación de plaguicidas por eventos de lixiviación, escorrentía y deriva (Fig. 1). En este sentido, la mayoría de los grupos de investigación que abordan disciplinas tales como la química ambiental y ecotoxicología tienen como objetivo central la evaluación de la contaminación de los cursos de aguas superficiales y/ó subterráneos, los cuales son fuentes primordiales de agua dulce.
Los plaguicidas con baja solubilidad en agua generalmente tienen alta afinidad por los tejidos grasos y así pueden ser almacenados y concentrados en los tejidos con alto contenido lipídico y de este modo, generar toxicidad acumulativa en los organismos. Los plaguicidas con estas características son usualmente analizados para determinar o predecir el factor de bioconcentración, que representa la razón del promedio de la concentración del producto químico acumulado en el tejido del organismo y el promedio de su concentración en el agua en la cual se encuentra expuesto. La ***Bioconcentración*** es el proceso por el cual los químicos ingresan a los organismos a partir del agua en el cual se encuentran, atravesando los tejidos, y luego son acumulados. La ***Bioacumulación*** es un término más amplio que incluye no solamente la bioconcentración sino también al ingreso de los químicos a través de la alimentación. La ***Biomagnificación***, por su parte, hace referencia al proceso total, que incluye la bioconcentración y la biomagnificación, por el cual la concentración en los tejidos de los productos químicos acumulados se incrementa a medida que éste atraviesa varios niveles tróficos, primariamente como resultado de la acumulación dietaria. Si ocurre biomagnificación, los niveles de los químicos se incrementan con el nivel trófico y puede resultar mayor la concentración en los tejidos de los organismos que la encontrada en el agua (Rand *et al*., 1995).
Debido a las características de alta estabilidad, persistencia y lipofilidad que los POCs presentan, son los más estudiados para realizar biomonitoreo de residuos de plaguicidas en especies acuáticas. El resumen de los trabajos realizados por autores argentinos se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Rango de concentración de POCs en tejidos de distintas especies acuáticas vegetales y animales, vinculadas a áreas de producción

Área de producción agrícola de la Pampa Húmeda				
	Nombre científico / nombre común	**Tejidos analizados**	**Concentración de POCs***	**Bibliográfica**
Laguna de Mar Chiquita	*Spartina densiflora* / Espartillo	Raíces y rizomas	1- 629 ng/g lípido	Menone *et al*., 2000a
	Chasmagnathus granulata / Cangrejo granuloso	Músculo y vísceras	2 – 471 ng/g lípido	Menone *et al*., 2000a
	Odontesthes bonariensis / Pejerrey	Músculo y vísceras	0,02 – 34,47 ng/g tejido fresco	Menone *et al*., 2000b
	Cyrtograpsus angulatus / Cangrejo de las rocas	Músculo y vísceras	1 – 263 ng/g lípido	Menone *et al*., 2001
Laguna de Los Padres	*Schoenoplectus californicus* / Junco	Tallos	13,5 – 1991,9 ng/g lípido	Miglioranza *et al*., 2001
		Tallos, raíces y rizoma	9,1 – 32,2 ng/g tejido seco 1499,7 – 8288 ng/g lípido	Miglioranza *et al*., 2004
	Palaemonetes argentinus / Camarón fantasma	Organismo entero	17,3 – 252 ng/g lípido	Miglioranza *et al*., 2001
	Oligosarcus jenynsi / Dientudo	Músculo	12,4 – 3632,6 ng/g lípido	
	Rhamdia sapo / Bagre negro	Músculo	9,9 – 9729,1 ng/g lípido	
Estuario de Bahía Blanca	*Chasmagnathus granulata* / Cangrejo granuloso	Músculo y vísceras	2 – 471 ng/g lípido	Menone *et al*., 2000a
			0,4 – 466,6 ng/g lípido	Menone *et al*., 2004
	Cynoscion guatucupa / Pescadilla de red	Hígado, gónadas, músculo, piel, tracto digestivo	28,7 – 56,2 ng/g tejido seco 737,9 – 2810,6 ng/g lípido	Lanfanchi *et al*., 2006**

*Rango de Concentración de POCs; **Se resumen los resultados obtenidos en los ejemplares machos en el Total de POCs

Tabla 3 (*continuación*)

Área de producción frutícola de la Patagonia				
	Nombre científico / nombre común	**Tejidos analizados**	**Concentración de POCs***	**Bibliográfica**
Río Quemquemtreu	*Salmo trutta* [1] / Trucha común de río	Músculo, hígado, gónadas, branquias y contenido estomacal	0,5 – 3916 x 10^3 ng/g lípido	Ordanza *et al*., 2011
Río Negro	*Odontesthes hatcheri* / Pejerrey patagónico	Músculo, hígado, gónadas y branquias	Alto Valle: 2,8 – 2498,5 ng/g lípido Medio Valle: 0,6 -3064,2 ng/g lípido Bajo Valle: 1- 423,7 ng/g lípido	Ordanza *et al*., 2014***
Región semiárida de San Luis				
Lago artificial	*Chaunus arenarum*[+] / Sapo argentino	Organismo entero	a- 16,3 – 344 ng/g lípido	Jofré *et al*., 2007
	Leptodactylus mystacinus / Rana de bigotes		b- 11,5 – 403,3 ng/g lípido	
	Hypsiboas cordobae / Rana trepadora cordobesa		c- 18,2 – 937,9 ng/g lípido	
	Odontophrynus occidentalis / Escuercito		d- 2,5 – 458,1 ng/g lípido	
	Melanophryniscus stelzneri / Sapito de colores		e- 55,5 – 518,1 ng/g lípido	
	Pleurodema tucumanum / Sapo argentino		f- 2,5 – 858,4 ng/g lípido	

******* Referencia al monitoreo de tres sectores delimitados de la Cuenca del Río Negro. [+]: *Chaunus arenarum = Rhinella anerarum*

La mayor parte de la información recopilada se centra en el impacto sobre los ecosistemas asociados al cinturón de producción agrícola hortícola del sudeste bonaerense y por el frutihortícola del Valle de Río Negro (Tabla 3).

Los distintos patrones de bioacumulación de POCs en las especies analizadas son consistentes con los patrones de uso y de alta persistencia de estos plaguicidas, como lo indica Jofré *et al*., (2007). El uso de POCs ha sido restringido desde 1968, aunque en Argentina se prohibió la aplicación del dieldrin y HCH en 1980, otros como el DDT, aldrin y endrin recién en 1990; y el metoxiclor, lindano y clordano en 1972, su uso se continuó hasta 1995 (Menone *et al*., 2000a). En todos los estudios de química ambiental se observa una alta proporción de residuos de α- y β– endosulfán el cual fue utilizado para un amplio control de plagas. A pesar de que las recomendaciones que prohibían su aplicación comenzaron en el año 2012, en Argentina su uso se extendió hasta Julio de 2013 (SENASA, 2012).

Es importante destacar que varios factores pueden explicar los diferentes patrones de acumulación de POCs en los tejidos de los organismos bioindicadores, como son la estacionalidad (por ejemplo, cambios en el contenido de lípidos, biodisponibilidad, migración, preferencias alimentarias), estado reproductivo (por ejemplo, transferencia de lípidos a la descendencia), tamaño corporal, posición trófica, edad, sexo, ciclo de vida, hábitat y ecología alimentaria (Jofré *et al*., 2007).

En los estudios realizados en estuarios del sudeste bonaerense (Laguna de Mar Chiquita y Estuario de Bahía Blanca) se observa que los niveles de POCs detectados en los organismos, tales como cangrejos y espartillo, son similares a los detectados en pejerreyes que habitan en la Laguna de los Padres, ubicada de forma adyacentes al cinturón hortícola de la ciudad de Mar del Plata. Este hecho indica que la llegada de POCs hasta los estuarios se debe al transporte por ríos y arroyos que atraviesan zonas cultivadas (Menone *et al*., 2000a), así como también al proceso de volatilización que experimentan los POCS, debido a que presentan altas presiones de vapor que presentan.

Aunque la mayoría de los trabajos han sido realizados en las décadas pasadas, en los estudios más recientes de Ordanza *et al*., (2011; 2014) se observa que los niveles de los residuos detectados en los peces que habitan arroyos lindantes al cinturón frutihortícola del Valle de Río Negro son del mismo orden de magnitud, lo que denota su alta persistencia.

- **Efectos de los plaguicidas en organismos acuáticos**

Muchos científicos dedicados a la ecotoxicología, en sus investigaciones han enfatizado el uso de respuestas biológicas o cambios a nivel bioquímico, fisiológico, histológico, genético, así como aberraciones en los organismos, para evaluar los efectos resultantes de la exposición a los distintos químicos ambientales. Estos cambios se denominan ***Biomarcadores*** y representarían respuestas

tempranas de estrés subletal de los organismos provocadas por la exposición a diferentes contaminantes (Hugget *et al*., 1992).

Los biomarcadores son potencialmente útiles para analizar hipótesis sobre los mecanismos de toxicidad de los productos químicos, si bien se utilizan para medir la exposición y/o los efectos sobre distintos niveles de organización biológica, incluyendo, suborganismo, organismo, población, comunidad y ecosistema. El uso más frecuente de los biomarcadores se aplica para un mejor entendimiento de la exposición de los organismos a los contaminantes ambientales disponibles; sin embargo, el uso potencial de éstos es la cuantificación *in situ* de los efectos y el diagnóstico de las causas (Mayer *et al*., 1992).

Los biomarcadores son esenciales para poder predecir riesgos y definir un sistema biológico de alerta eficiente. En este sentido, resulta también muy útil que el biomarcador elegido muestre una fuerte dependencia tanto de la concentración de los contaminantes como del tiempo de exposición a ellos, lo cual permitirá una predicción del riesgo poblacional más precisa (Rodríguez, 2006).

En la Tabla 4 se describen los trabajos más destacados realizados en Argentina, en los cuales se describen los efectos de la exposición *in situ* a plaguicidas en la biota acuática mediante el uso de sistemas de alarma temprano o biomarcadores.

Tabla 4: Biomarcadores en especies acuáticas asociados a las principales áreas de producción agrícola de Argentina

Área de producción agrícola de la Pampa Húmeda- Cuenca del Río de la Plata					
	Nombre científico / nombre común	**Sitios de estudio**	**Plaguicida y Rango de concentración a campo**	**Biomarcadores**	**Bibliografía**
Delta del Río Paraná	*Bufo paracnemis* / Sapo cururú	SC:Áreas cultivadas SR: Bosque pristino	NA	**R** Act. Colinesterasa	Lajmanovich *et al*., 2004
Delta del Río Paraná	*Scinax nasicus* / Ranita trepadora pecho manchado	SC: Cuerpos de agua dentro de zona agrícola SR: Cuerpos de agua fuera de zona agrícola	**Agua** SC: Endosulfán (13,2 ng/L) SC: Heptacloro (15,7-34,2 ng/L) SR: Heptacloro (3,3 ng/L)	**R** Supervivencia **R** Tasa de crecimiento y desarrollo **i** Aberraciones nucleares **i** Infección Parasitaria **R** Act. Colinesterasa	Peltzer *et al*., 2008
Delta del Río Paraná	*Leptodactylus chaquensis* / Rana chaqueña	SC: Arrozales SR: Bosque pristino	**Concentración aplicada** Metamidofós: 1L/ha Cipermetrina 0,2L/ha Endosulfán 0,8L/ha	**R** Act. β esterasa **i** Inmadurez de eritrocitos **i** Infección parasitaria	Attademo *et al*., 2011
Río El Pescado	*Rhinella fernandezae* / Sapito de jardín de Fernández *Hypsiboas pulchellus*/ Rana trepadora cordobesa *Leptodactylus latrans*++ / Rana criolla *Scinax granulatus** / Ranita roncadora *Pseudis minuta** / Rana boyadora grande	SC: Lagunas temporales dentro del área cultivada SR: Lagunas temporales fuera del área cultivada	**Sedimento** Endosulfán (7 ± 4 µg/kg; 11 ± 9 µg/kg) Cipermetrina (3 ± 1µg/kg) Clorpirifos (5 ± 2µg/kg)	**i** Malformaciones externas **i** Malformaciones oculares **i** Disrupciones pigmentarias	Agostini *et al*., 2013

Tabla 4 (*continuación*)

Área de producción agrícola de la Pampa Húmeda- Cuenca del Río de la Plata					
	Nombre científico / nombre común	**Sitios de estudio**	**Plaguicida y Rango de concentración a campo**	**Biomarcadores**	**Bibliografía**
Afluentes del Río de la Plata	*Rhinella fernandezae* / Sapito de jardín de Fernández *Leptodactylus latinasus* / Rana piadora urnera *Leptodactylus ocellatus*[++] / Rana criolla *Hypsiboas pulchellus* / Rana trepadora cordobesa	SC: Cuerpos de agua en las márgenes o dentro de campos de soya SR: Cuerpos de agua fuera del área productiva	**Agua** Clorpirifos 0,3 - 0,53 µg/L	~ Anormalidades gonadales ~ Malformaciones externas ~ Infección parasitaria R Condición corporal *L. ocellatus - H.pulchellus* i Act. Colinesterasa; i Act. Catalasa R Act Glutatión-S- Transferasa ~ Contenido de Glutatión	Brodeur *et al*., 2011
Cuenca del Río Arrecifes	Macroinvertebrados Géneros Efemeróptera y Odonata	a- Río Helves	**Material particulado** Endosulfán a- 10-43 µg/kg	R a-b- Densidad poblacional	Jergentz *et al*., 2004a
		b- Río Horqueta	b- 30-318 µg/kg	i a-b- Deriva de ninfas	
		c- Río Maguire	c- ND	c- Sin cambios poblacionales	
	Hyalella curvispina / - *Macrobrachium borelli* / Camarón de río	a- Río Horqueta b- Río Maguire	Clorpirifos a- 7,7-64 µg/kg b- ND	a- 100% mortalidad ambas especies R b- Supervivencia *M. borelli*	Jergentz *et al*., 2004b
	Cnesterodon decemmaculatus / Madrecita de agua	S1: Arroyo aguas arriba dentro del cultivo de soja S2: Arroyo aguas abajo en campo de pastoreo[1]	Cipermetrina **Agua**: S1: 0,46 µg/L; S2: 0,29 µg/L **Sedimento**: 36,7-1075 µg/kg; 53,5-595 µg/kg	~ Mortalidad ~ Cambios comportamentales	Carriquiriborde *et al*., 2007

Tabla 4 (*continuación*)

Área de producción frutícola de la Patagonia- Cuenca del Río Negro					
	Nombre científico / nombre común	**Sitios de estudio**	**Plaguicida y Rango de concentración a campo**	**Biomarcadores**	**Bibliografía**
Cuenca del Río Negro	*Rhinella arenarum*+ / Sapo común	SC: Canales de riego para frutales SR: Afluente del Río Neuquén	Azinfós-metil (en agua de escorrentía se estimó en 1 mg/mt^3)	R Act. Acetilcolinesterasa R Act. Carboxilesterasa i Act. Glutatión-S-Transferasa i Niveles de Glutatión	Rosenbaum *et al*., 2012[2]

Abreviaturas: SC: Sitio Contaminado; **SR**: Sitio de Referencia sin aplicación de plaguicidas; **NA**: No analizado; **ND**: No Detectado; **Act**.: Actividad enzimática.

Referencias: i: Incremento respecto al SR; **R:** Reducción respecto al SR; **Signo de similitud**: No cambios respecto al SR**;**

Aclaraciones Signos: +: *Chaunus arenarum* = *Rhinella anerarum*; ++*Leptodactylus ocellatus* = *Leptodactylus latrans*; *: Especie donde no hubo cambios en los biomarcadores analizados; **: Especie encontrada sólo en el SR;

Aclaraciones de la publicación: [1]S1 y S2 presentan niveles significativos de cipermetrina, no se consideran en esta revisión como SC y SR; [2]Descripción de resultados parciales de la publicación.

Uno de los trabajos pioneros realizados en Argentina donde se demostró el efecto adverso de los plaguicidas utilizados en la actividad agropecuaria, es aquel en el que se describe la mortandad de una comunidad del aguilucho langostero, *Buteo swainsoni*, por el efecto letal del monocrotofós (inhibición total de la colinesterasa cerebral), luego de ser aplicado a campo (Golstein *et al*., 1999). Si bien este trabajo se desarrolló en un ecosistema terrestre, en nuestro país construyó un ícono central para comenzar con los estudios de biomarcadores en especies.

En los trabajos detallados en la Tabla 4, se observa que existe una amplia variedad de biomarcadores que pueden ser utilizados para analizar los efectos adversos de la exposición aguda a plaguicidas. Generalmente, estos efectos medidos *in situ* pueden analizarse a través de la asociación entre los eventos de aplicación de agroquímicos en zonas agrícolas y en zonas no agrícolas o alejadas de la zona de producción (sitios de referencia). Este tipo de estudios son complejos y muy valiosos debido a varios factores, entre los que cabe mencionar que la/s especie/s en estudio deben habitar de forma natural en ambos ecosistemas (impactados y no impactados) y por otro lado, a la dificultad actual de encontrar ecosistemas naturales que no estén influenciados por actividades antropogénicas. En este último caso, la localización de sitios prístinos o sin impacto de plaguicidas es muy dificultosa debido a la dispersión de estos compuestos por transporte y/o deriva.

Es también importante considerar que las mediciones de los biomarcadores *in situ* también es un trabajo arduo debido a la gran dificultad de discernir entre los efectos dados por agroquímicos o a los cambios naturales (estacionales, de ciclos de vida, etc.) que los organismos sufren. Por lo tanto, es fundamental tener conocimientos acerca de los hábitos y de los ciclos de vida de las especies involucradas, para no generar conclusiones erróneas al momento de análisis de los datos obtenidos.

Por otro lado, es importante el estudio de especies nativas que habitan los lugares de monitoreo, ya que ésto permite reflejar el verdadero impacto de los plaguicidas utilizados en cada sistema productivo en las comunidades de los ecosistemas naturales adyacentes. Asimismo, estos estudios permiten evaluar la adaptación de las especies nativas a habitar bajo condiciones cambiantes de estrés provocadas por la presencia de plaguicidas.

Con el fin de evaluar el impacto de la agricultura sobre los ecosistemas acuáticos, es de relevancia llevar a cabo monitoreo ambiental de compuetos químicos en las matrices ambientales en conjunción con biomonitoreo de los niveles de plaguicidas y sus efectos para determinar en los distintos ecosistemas cuáles son las concentraciones de exposición, cuáles organismos se encuentran en riesgo de exposición y cuáles son los posibles efectos a nivel individual y poblacional (Rand *et al*., 1995).

En las Figuras 10 y 11, a modo de ejemplo se pueden observar algunos de los efectos adversos producidos por plaguicidas en anuros.

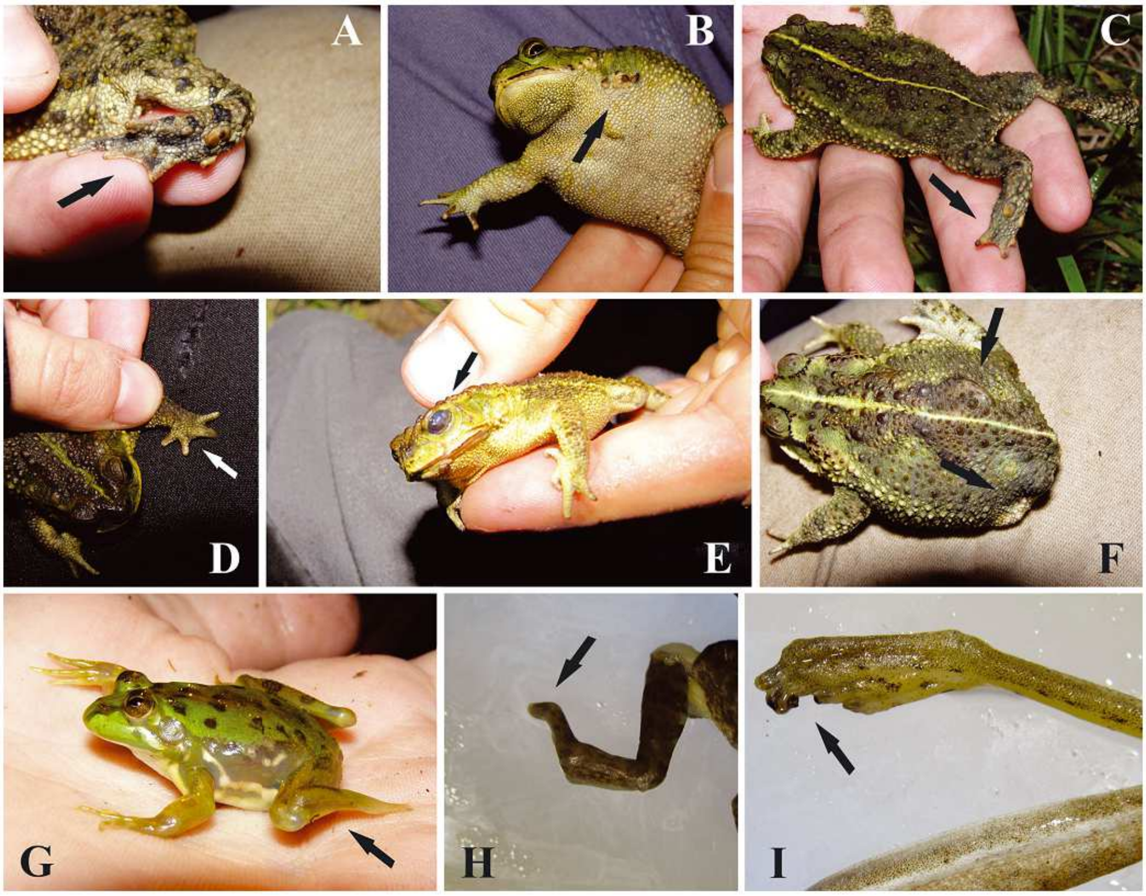


Figura 10: Tipos representativos de anormalidades encontradas en poblaciones de anuros. (A-F) *Rhinella fernandezae*, A: braquidactilia + ectrodactilia, B: hemimelia, C: braquidactilia + ectrodactilia, D: braquidactilia, E: malformaciones oculares, F: Amelia + escoliosis. (G) *Pseudis minuta* mostrando ectromelia. (H, I) *Leptodactylus latrans*, H: juvenil mostrando braquidactilia + ectrodactilia, I: adulto mostrando extrodactilia. Las flechas muestran las posiciones de las anormalidades (Extraído de Agostini *et al*., 2013)

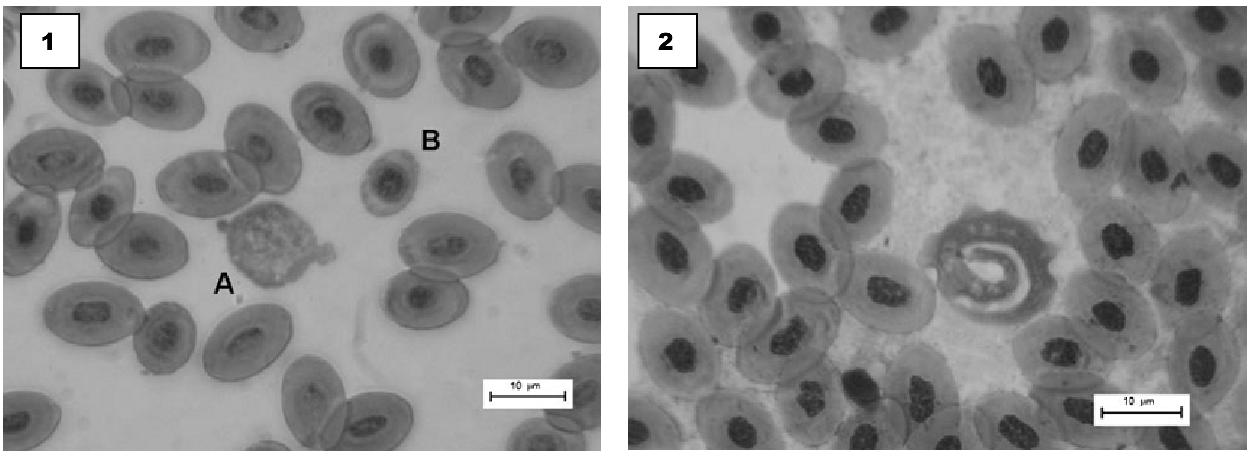


Figura 11: (1) Eritrocitos anormales A-B; (2) presencia de *Trypanosoma* sp. en *Leptodactylus chaquensis*.Extraído de Attademo *et al*., (2011).

Integración de la información y consideraciones finales

Argentina es un país mundialmente reconocido por su rol de proveedor de productos primarios agropecuarios. Según datos de la FAO (2015), respecto de la utilización de herbicidas por superficie arable por país, Argentina está en el segundo lugar de mayor utilización de herbicidas por hectárea en sus sistemas productivos (Fig. 12).

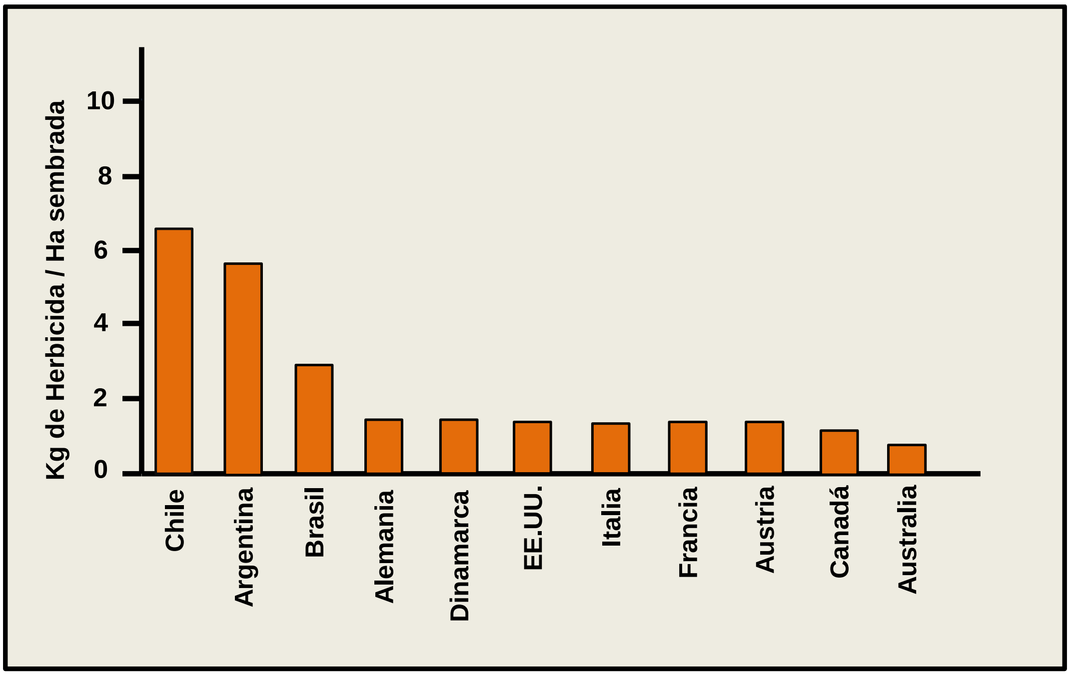


Figura 12: Kilogramos de herbicida por hectárea utilizado en cada país ($Kgha^{-1}$)

Sin embargo, este uso intensivo de herbicidas no se ve reflejado en un mayor rendimiento por hectárea comparado con otros países como Estados Unidos, Alemania, Francia y Dinamarca (Banco Mundial, 2015) donde hay una mayor eficiencia en la producción de granos por cantidad de herbicida empleado. Para visualizar esto seleccionamos paises del mundo que contaran con información sobre utilización de herbicidas (FAO, 2015) y rendimiento por hectarea arable, para un mismo año (Banco Mundial, 2015), y vemos que **Argentina es el país menos eficiente en producir granos (Tn de grano por Kg de i. a) seguido de Chile y Brasil** (Fig. 13).

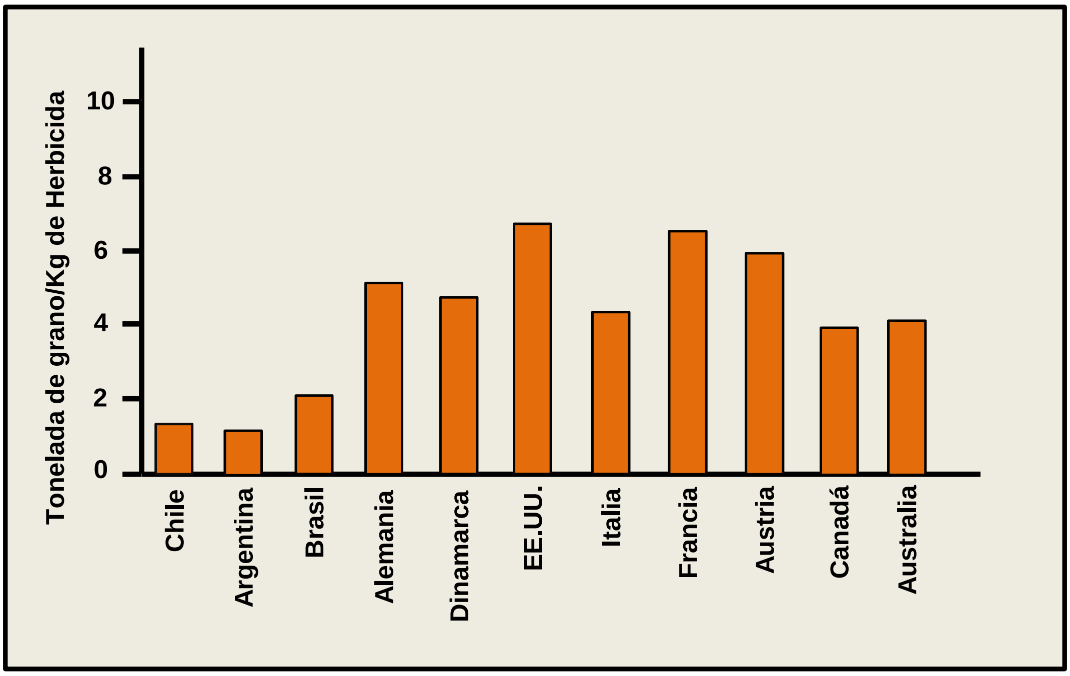


Figura 13: Toneladas de grano producidas por Kg de herbicida utilizado en cada país ($TnKg^{-1}$)

Desde diferentes organismos del Estado Nacional se ha generado y publicado información sobre distintos plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente, llegando a describir procesos físico-químicos y biológicos básicos que ocurren una vez que estas moléculas están en el medioambiente.

Como hemos expuesto en este documento, **el suelo es un recurso natural no renovable a escala de vida humana** que se puede conceptualizar como un **reactor biofísico-químico** con funciones potenciales de filtración, amortiguación, depuración y regulación de los ciclos biogeoquímicos (Comerford, 2014). La presencia de plaguicidas en distintas matrices ambientales indica un **agotamiento en la capacidad del suelo de funcionar como reactor.** El suelo, al operar como una interfase entre el aire y el agua, estaría provocando un impacto en estos dos recursos vitales.

La presencia de plaguicidas en distintos compartimentos ambientales genera una preocupación genuina en la sociedad. El sistema científico-tecnológico ligado a la producción agropecuaria debe tener una posición que jerarquice la discusión y establezca un mensaje claro. El manejo de los suelos, los sistemas de labranzas, los sistemas ecológicos, las tecnologías de procesos, la reducción de dosis de plaguicidas y el uso de insumos en el marco de las buenas prácticas agrícolas, entre otras prácticas agronómicas, son herramientas a debatir para proponer, desde INTA, alternativas al modelo agropecuario actual.

Generalmente, el principal objetivo del modelo actual es maximizar la renta con una mirada de corto plazo, poniendo en situación crítica al Sistema Agroalimentario Argentino en el mediano y largo plazo. Por otra parte, algunos estudios indican que, si bien los rendimientos en toneladas de cultivo por hectárea han aumentado en diferentes porcentajes para diferentes cultivos (Fig. 13), la capacidad de captación de esa ganancia por parte del productor agropecuario argentino es menor debido justamente a que **hay una transferencia de esa rentabilidad a las empresas que producen y venden los paquetes tecnológicos de altos insumos**, esto indica una baja eficiencia productiva de Argentina. Sumado a que las empresas que producen y venden plaguicidas son en su mayoría internacionales y/o multinacionales, existe una pérdida en la competitividad de los productores locales (aquellos capaces de garantizar un desarrollo territorial eficiente) y, a su vez, esa captación de ganancia por parte de las empresas multinacionales no queda dentro de las fronteras nacionales, sino que contribuye a una fuga de divisas al exterior.

El debate profundo y responsable entre profesionales deberá partir desde el conocimiento (datos científicos rigurosamente generados, de los que disponemos como se expone en este documento) para:

- Proponer alternativas para **reducir la "carga de plaguicidas aplicados en el ambiente"**;
- Priorizar los diagnósticos en el territorio y revalorizar la agronomía en una propuesta que contemple la **diversificación de la producción, la inclusión de la ganadería** en los casos que sea posible, **la rotación de cultivos, la rotación de agroquímicos** aplicados en función de umbrales de daño o proporción de afectación del lote, **la adopción de tecnologías de procesos** (ligadas a una disminución en las necesidades de tecnologías de insumos), **los sistemas de labranza o no labranza** más adecuados a cada situación productiva, etc.;
- Mejorar las condiciones de vida de los empleados rurales, las familias rurales y la sociedad en su conjunto;
- Desarrollar tecnología nacional y/o pública, garantizando la **soberanía tecnológica en materia agropecuaria**;
- **Desarrollar políticas públicas** que aborden la temática, desde las ordenanzas para fijar la franja de no aplicación en los municipios hasta los contratos de arrendamiento por una o dos cosechas en los que, en muchos casos, se pretende maximizar las ganancias actuando como agentes des-territorializados, a costa del suelo y el ambiente, alejándose de una planificación productiva más sustentable.

Los profesionales vinculados al sistema agropecuario deberán hacer ejercicio de sus profesiones con una visión amplia, integrando la parte ambiental, social y productiva del sector agropecuario donde las universidades jugarán un rol fundamental. Es necesario que los ingenieros agrónomos desarrollen

un espíritu crítico y compromiso social, siendo actores fundamentales en la práctica de producciones sustentables.

En otro terreno, la legislación argentina contempla umbrales de concentración de plaguicidas de uso actual en matrices ambientales (suelo – agua), de un número muy reducido de moléculas. Ante la escazes de estos umbrales, contamos con las referencias europeas y estadounidenses. Sin embargo, es importante informar a los organismos decisores de políticas públicas los resultados que obtenemos, para asegurar la producción de materias primas y alimentos sin afectar la salud de la población y del ambiente. Contar con información científica sobre la presencia de plaguicidas en el ambiente nos conduce a debatir en qué condiciones ambientales deseamos vivir nosotros y nuestras generaciones futuras.

Bibliografía

Adams C., Jiang H., McGuire M., Graziano N., Roberson A., Frey M.J. (2004). Characterization of interferences for inzyme-linked immunoassay tests for atrazine. American Water Works Association 96:126-139.

Agostini M.G., Kacoliris F., Demetrio P., Natale G.S., Bonetto C., Ronco A.E. (2013). Abnormalities in amphibian populations inhabiting agroecosystems in northeastern Buenos Aires Province, Argentina. Diseases of Aquatic Organisms 104: 163-171.

Álvarez M, du Mortier C, Sokolic T, Fernández Cirelli A. (2013b). Studies on the persistence of a commercial formulation of chlorpyrifos on an agricultural soil from Provincia de Buenos Aires, República Argentina. Water, Air & Soil Pollution 224:1571-1576.

Angelini J, Silvina G, Taurian T, Ibáñez F, Tonelli M.L, Valetti L, Anzuay M.S, Ludueña L, Muñoz V, Fabra A. (2013). The effects of pesticides on bacterial nitrogen fixers in peanut-growing area. Archives Microbiology 195:683-692.

Aparicio V.C., Costa J.L., Zamora, M. (2008). Nitrate leaching in a long-term experiment under supplementary irrigation. Agricultural Water Management 95:1361-1372

Aparicio V.C., De Gerónimo E., Marino D., Primost J., Carriquiriborde P., Costa J.L. (2013). Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. Chemosphere 93:1866-1873.

Attademo A.M., Cabagna-Zenklusen M., Lajmanovich R.C., Peltzer P.M., Junges C., Basso A. (2011). β-esterase activities and blood cell morphology in the frog *Leptodactylus chaquensis* (Amphibia: Leptodactylidae) on rice agroecosystems from Santa Fe Province (Argentina). Ecotoxicology 20:274–282.

Azcarate M.P., Montoya J.C., Koskinen W.C., (2015). Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 50:220-237.

Banco Mundial. Rendimiento de los cereales (Kg por hectárea) http://datos.bancomundial.org/indicador/AG.YLD.CREL.KG Consulta Noviembre 2015.

Ballesteros M.L., Miglioranza K.S.B., Gonzalez M., Bistoni M.A. (2014). Multimatrix measurement of persistent organic pollutants in Mar Chiquita, a continental saline shallow lake. Science of the Total Environment490:73–80.

Barriuso E., Benoit P., Houot S. (2000). Application of soil organic matter fractionation methods to the study of pesticide stabilization and bound residues formation in soils. In Pesticide/Soil Interactions. Cornejo J. & Jamet P. (Eds). pp. 117-130.

Baudino O.M., Suero E.A., Augusto M., Gimenez M.E., Flores N. (2003). Monitoring organochlorine pesticides in surface and groundwater in San Juan Argentina. Journal of the Chilean Chemical Society 48:7-12.

Becerra M.A., Hang S., Díaz-Zorita M., Mercuri P.A. (2013). Aplicación de sistemas de información geográfica para la delimitación de áreas con diferente capacidad de adsorción de atrazina. Ciencia del Suelo 31:223-233.

Bedmar F., Costa J.L., Suero E., Gimenez D. (2004). Transport of atrazine and metribuzin in three soils of the Humid Pampas of Argentina. Weed Technology 18:1–8.

Bedmar F., Perdigon J.A., Monterubbianesi M.G. (2006) Residual phytotoxicity and persistence of chlorimuron and metsulfuron in soils of Argentina. Journal of Environmental Biology 27175-179.

Bedmar F., Daniel P.E., Costa J.L., Gimenez D. (2011). Sorption of acetochlor, S-metolachlor and atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. Environmental Toxicology and Chemistry 30:1990-1996.

Bonansea R.I., Amé M.V., Wunderlin D.A. (2013). Determination of priority pesticides in water samples combining SPE and SPME coupled to GC–MS. A case study: Suquía River basin (Argentina). Chemosphere 90:1860-1869.

Bórtoli P.V., Verdenelli R.A., Conforto C., Vargas Gil S., Meriles J.M. (2012). Efectos del herbicida glifosato sobre la estructura y funcionamiento de comunidades microbianas de dos suelos de plantaciones de olivo. Ecología Austral 22: 33-42.

Brodeur J.C., Suarez R.P., Natale G.S., Ronco A.E., Zaccagnini M.E. (2011). Reduced body condition and enzymatic alterations in frogs inhabiting intensive crop production areas. Ecotoxicology and Environmental Safety 74:1370–1380.

Brusseau M.L., Rao P.S.C. (1990) Modeling solute transport in structured soils: a review. Geoderma 46,155–192. Canadian Council of Ministers of the Environment (1990). Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life. In: Canadian Environmental Quality, Winnipeg, Canada.

Carriquiriborde P., Díaz J., Mugni H., Bonetto C., Ronco, A.E. (2007). Impact of cypermethrin on stream fish populations under field-use in biotech-soybean production. Chemosphere 68:613–621.

Castro S., Fabra A., Mori G., Rivarola V., Giordano W., Balegno H. (1996). Characterization of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid transport and its relationship with polyamines in *Azospirillum brasilense*. Toxicology letters 84:33-36.

Cataldo D., Colombo J.C., Boltovskoy D., Bilos C., Landoni P. (2001). Environmental toxicity assessment in the Paraná river delta (Argentina): simultaneous evaluation of selected pollutants and mortality rates of *Corbicula fluminea* (Bivalvia) early juveniles. Environmental Pollution 112:379-389.

Cheng, H.-Y. (1990). Status of the rule in Kaon Decay. International Journal of Modern Physics A 4:495-582

Coats K.H., Smith D.B. (1964). Dead-end pore volume and dispersion in porous media. Journal of Petroleum Science and Engineering 4:73–84.

Comerford N. (2003). Soil: Largest reactor on the planet? https://soilsmatter.wordpress.com/2013/12/02/soil-largest-reactor-on-the-planet/ Consulta Noviembre 2015

Comfort L.K. (1994). Self-organization in complex systems. Journal of Public Administration Research and Theory 4:393-410.

Connell D.W. (1997). Basic concepts of environmental chemistry. Lewis Publishers. Boca Raton, Nueva York. Pp 506.

Costa J.L., Knighton, R.E., Prunty L. (1994). Model comparison of unsaturated steady-state solute transport in a field plot. Soil Science Society of America Journal 58:1277-1287

Costa J.L, Massone H., Suero E., Vidal M., Bedmar F., (2002). Nitrate contamination of a rural aquifer and accumulation in the unsaturated zone. Agricultural Water Management 57:33-47.

Costa J.L., Prunty L. (2006). Solute transport in fine sandy loam soil under different flow rates. Agricultural Water Management 83:111-118.

Daniel P.E., Bedmar F., Costa J.L., Aparicio V.C. (2002). Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean Humid Pampa. Environmental Toxicology and Chemistry, 21: 2567-2572.

De Gerónimo E., Aparicio V.C., Bárbaro S., Portocarrero R., Jaime S., Costa J.L. (2014). Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. Chemosphere 107: 423–431.

Delmonte A.A., Bedmar F., Mantecon J.D., Echeverría H., Barassi C.A. (1996). Residual phytotoxicity and chemical peristence of atraine in soils of the southeast of Buenos Aires Province, Argentina.

Di Fiori E., Pizarro H., dos Santos Afonso M., Cataldo D. (2012). Impact of the invasive mussel *Limnoperna fortunei* on glyphosate concentration in water. Ecotoxicology and Environmental Safety 81:106–113.

Druille M., Cabello M.N., Omacini M., Golluscio, R.A. (2013a). Glyphosate reduces spore viability and root colonization of arbuscular mycorrhizal fungi. Applied Soil Ecology 64:99-103

Druille M., Omacini M., Golluscio R.A., Cabello MN. (2013b). Arbuscular mycorrhizal fungi are directly and indirectly affected by glyphosate application. Applied Soil Ecology 72: 143-149

Food and Agriculture Organization of the United Nacions Statistics Division. http://faostat3.fao.org/home/E. Consulta Noviembre 2015.

Fernández-Barbero A., Suarez I., Sierra-Martín B., Fernandez-Nieves A., De las nieves F.J., Marquez M., Rubio.Retama J., López-Cabarco E. (2009). Gels and microgels for nanotechnological applications. Advances in Colloid and Interface Science 147:88-108.

Fernández L.A., Valverde C., Gómez M.A. (2013). Isolation and characterization of atrazine-degrading *Arthrobacter sp*. strains from Argentine agricultural soils. Annals of Microbiology 63:207-214.

Frioni L. (1981). Efecto de atrazina, linurón y 2,4-D amina sobre algunas propiedades biológicas de un suelo. II Ensayo de laboratorio. Revista Argentina de Microbiología 13:9–16.

Fuscaldo F., Bedmar F., Monterubbianesi M.G. (1999). Persistence of atrazine, metribuzin and simazine herbicides in two soils. Pesquisa Agropecuária Brasileira 34:2037-2044.

Giaccio G.C.M., Laterra P., Aparicio V.C., Costa J.L. (2016). Glyphosate retention in grassland riparian areas is reduced by the invasion of exotic trees. Phyton International Journal of Experimental Botany. En prensa.

Gerstl Z. (2000). An update on the Koc concept in regard to regional scale management. Crop Protection 19:643-648.

Gianelli V.R., Bedmar F., Costa J.L. (2014). Persistence and sorption of imazapyr in three Argentinean soils. Environmental Toxicology and Chemistry 33:29-34.

Gianelli V.R., Zelaya M.J., Bedmar F., Costa J.L. (2013). Determinación de residuos de imazapir en suelos de Argentina mediante cromatografía líquida de alta resolución y espectrometría de masas. Revista internacional de Contaminación Ambiental 29:177-187.

Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science 47:755-765.

Goldstein M.I., Lacher T.E., Woodbrigde B., Bechard M.J., Canavelli S.B., Zaccagnini M.E., Cobb G.P., Scollon E.J., Tribolet R., Hooper M.J. (1999). Monocrotophos induced mass mortality of Swainson's Hawks in Argentina, 1995–96. Ecotoxicology 8:201-214.

González A.J., Gallego A., Gemini V.L., Papalia M., Radice M., Gutkind G., Planes E., Korol S.E. (2012). Degradation and detoxification of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by an indigenous *Delftia sp*. strain in batch and continuous systems. International Biodeterioration & Biodegradation 66: 8-13.

Green R.E., Karickhoff S.W. (1990). Sorption estimates for modeling. In Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling. Cheng H.H. (Ed). Soil Science Society of America, Inc. Madison Wisconsin, USA. Chapter 4 pp 79-99.

Gustafson D.I. (1989). Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. Environmental Toxicology and Chemistry 8:339-357.

Grondona S.I., Gonzalez M., Martínez D.E., Massone H.E., Miglioranza K.S.B. (2014). Endosulfan leaching from Typic Argiudolls in soybean tillage areas and groundwater pollution implications. Science of the Total Environment 484:146–153

Hang S., Bocco M., Sereno R. (2000). Adsorption of atrazine in two profiles of Argentinian soils during direct sowing. Agrochimica 44:115-122.

Hang S., Barriuso E., Houot S. (2003). Behavior of ^{14}C-Atrazine in Argentinean topsoils under different cropping managements. Journal of Environmental Quality 32:2216-2222.

Hang S., Barriuso E., Houot S. (2005). Atrazine behaviour in the different pedological horizons of two Argentinean non-till soil profiles. Weed Research 45: 130–139.

Hang S., Houot S., Barriuso E. (2007a) Mineralization of 14C-atrazine in an Entic Haplustoll as affected by selected winter weed control strategies. Soil & Tillage Research 96: 234–242

Hang S., Nassetta M., Cañas A.I., Rampoldi E.A., Fernández-Canigia M.V., Díaz-Zorita, M. (2007b). Changes in the atrazine extractable residues in no-tilled Mollisols. Soil & Tillage Research 96: 243–249.

Hang S., Mercuri P., Díaz-Zorita M., Havrylenko S., Barriuso E. (2011). Satellite images as a tool to identify accelerated atrazine mineralization in soils. Crop Protection 30: 663-670.

Hang S., Andriulo A., Sasal C., Nassetta M.M., Portela S., Cañas A.I. (2010). Integral study of atrazine behavior in field lysimeters in argentinean humid pampas soils. Chilean Journal of Agricultural Research 70:104-112.

Hugget R.J., Kimerle R.A., Mehrle P.M., Bergman H.L., Dickson K.L., Fava J.A., McCarthy J.F., Parrish R., Dorn P.B., McFarland V., Lahvis G. (1992). Introduction. In Hugget, R.J., Kimerle R.A., Mehrle P.M., Bergman L.H. (Eds). Biomarkers: Biochemical, physiological, and histological markers of anthropogenic stress. Lewis Publishers. Chelsea, United State of America. pp.1-3.

Isla F., Miglioranza K.S.B., Ondarza P., Shimabukuro V., Menone M., Espinosa M., Quiroz Londoño M., Ferrante A., Aizpún J., Moreno V. (2010). Sediment and pollutant distribution along the Negro River: Patagonia, Argentina. International Journal of River Basin Management 8: 319-330.

Iwata H., Tanabe S., Sakai N., Nishimura A., Tatsukawa R. (1994). Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes. Environmental Pollution 85:15-33.

Jergentz S., Mugni H., Bonetto C., Schulz R. (2004a). Runoff-related endosulfan contamination and aquatic macroinvertebrate response in rural basins near Buenos Aires, Argentina. Archives of Environmental Contamination Toxicology 46:345-353.

Jergentz S., Pessacq P., Mugni H., Bonetto C., Schulz R. (2004b). Linking in situ bioassays and dynamics of macroinvertebrates to assess agricultural contamination in streams of the Argentine Pampa. Ecotoxicology and Environmental Safety 59:133–141.

Jergentz S., Mugni H., Bonetto C., Schulz R. (2005). Assessment of insecticide contamination in runoff and stream water of small agricultural streams in the main soybean area of Argentina. Chemosphere 61: 817-826

Jofré M.B., Antón R., Caviedes-Vidal E. (2007). Organochlorine contamination in anuran amphibians of an artificial lake in the semiarid midwest of Argentina. Archives of Environmental Contamination Toxicology 55:471-480.

Jofré E., Mori G., Castro S., Fabra A., Rivarola V., Balegno H. (1995). 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid affects the attachment of *Azospirillum brasilense* Cd to maize roots. Toxicology 107:9-15.

Jury W.A., Fluhler H., (1992). Transport of chemicals through soil: mechanisms, models and field application. Advance in. Agronomy 47:141-201.

Lajmanovich R.C., Sánchez-Hernández J.C., Stringhini G., Peltzer P.M. (2004). Levels of serum cholinesterase activity in the Rococo toad (*Bufo paracnemis*) in agrosystems of Argentina. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 72:586-591.

Lanfanchi A.L., Menone M.L., Miglioranza K.S.B., Janiot L.J., Aizpún de Moreno J.E., Moreno V.J. (2006). Striped weakfish (*Cynoscion guatucupa*): A biomonitor of organochlorine pesticides in estuarine and near-coastal zones. Marine Pollution Bulletin 52:74–80.

Lee J.K., Ahn K.C., Stoutamire D.W., Gee S.J. Hammock B.D. (2003). Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of the organophosphorus insecticide acephate. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 51: 3695-3703.

Limousin G., Gaudetb J.P., Charletc L., Szenknecta S., Barthèsa V., Krimissad M. (2007). Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry 22:249-275.

Loewy R.M., Kirs V., Carvajal G., Venturino A., de D'Angelo A.M.P. (1999). Groundwater contamination by azinphos methyl in the Northern Patagonic Region (Argentina). Science of the total environment, 225:211-218.

Lupi L., Miglioranza, K.S.B., Aparicio V., Marino D., Bedmar F., Wunderlin D. (2015). Ocurrence of glyphosate and AMPA in an agricultural watershed from the southeastern region of Argentina. Science of the Total Environment, 536:687-694

Maitre M.I., Lorenzatti E., Lenardón A. Enrique S. (2008). Adsorción-desorción de glifosato en dos suelos argentinos. Natura Neotropicalis 39:19-31.

Mangels G. (1991). Behavior of the imidazolinone herbicides in soil: A review of the literature. En: The imidazolinone herbicides, Shaner D.L. & O' Connor S.L. (Eds) CRC Press, Boca Raton, pp 191-220

Marín J.M., Sancho J.V., Pozo O.J., López F.J., Hernández F. (2006). Quantification and confirmation of anionic, cationic and neutral pesticidesand transformation products in water by on-line solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A. 1133:204-214.

Marino D., Ronco A. (2005). Cypermethrin and chlorpyrifos concentration levels in surface water bodies of the Pampa Ondulada, Argentina. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 75:820-826.

Marzio W.D., Sáenz M.E., Alberdi J.L., Fortunato N., Cappello V., Montivero, C., Ambrini, G. (2010). Environmental impact of insecticides applied on biotech saybean crops in relation to the distance from aquatic ecosystems. Environmental Toxicology and Chemistry 29:1907-1917.

Mayer F.L., Versteeg D.J., McKee M.J., Folmar L.C., Graney R.L., Maccme D.C., Rattner B.A., (1992). Physiological and nonspecific biomarkers. In Hugget R.J., Kimerle R.A., Mehrle P.M., Bergman L.H. (Eds). Biomarkers: Biochemical, physiological, and histological markers of anthropogenic stress. Lewis Publishers. Chelsea, United State of America. pp.5-85.

Menone M.L., Bortolus A., Botto F., Aizpún de Moreno J.E., Moreno V.J., Iribarne O., Metcalfe T.L., Metcalfe C.D. (2000a). Organochlorine contaminants in a coastal lagoon in Argentina: Analysis of sediment, crabs, and cordgrass from two different habitats. Estuaries 23:583–592.

Menone M.L., Aizpún de Moreno E.A., Moreno V.J., Lanfranchi A.L., Metcalfe T.L., Metcalfe C.D. (2000b). PCBs and organochlorines in tissues of silverside (*Odontesthes bonariensis*) from a coastal lagoon in Argentina.

Menone M.L., Aizpún de Moreno J.E., Moreno V.J., Lanfanchi A.L., Metcalfe T.L., Metcalfe C.D. (2001). Organochlorine pesticides and PCBs in a southern Atlantic coastal lagoon watershed, Argentina. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 40: 355–362.

Menone M.L., Miglioranza K.S.B., Iribarne O., Aizpún de Moreno J.E., Moreno V.J. (2004). The role of burrowing beds and burrows of the SW Atlantic intertidal crab Chasmagnathus granulata in trapping organochlorine pesticides. Marine Pollution Bulletin 48:240–247.

Menone M.L., Miglioranza K.S.B., Botto F., Iribarne O., Aizpún de Moreno J.E., Moreno V.J. (2006). Field accumulative behavior of organochlorine pesticides. The role of crabs and sediment characteristics in coastal environments. Marine Pollution Bulletin 52:1717–1724

Merini L.J., Bobillo C., Cuadrado V., Corach D., Giulietti A.M. (2009). Phytoremediation potential of the novel atrazine tolerant Lolium multiflorum and studies on the mechanisms involved. Environmental Pollution, 157:3059–3063

Merini L.J., Cuadrado V., Flocco C.G., Giulietti A.M. (2007). Dissipation of 2,4-D in soils of the Humid Pampa region, Argentina: A microcosm study. Chemosphere 68:259–265

Miglioranza K.S.B., Aizpún de Moreno J.E., Moreno V.J., Osterrieth M.L., Escalante A.H. (1999). Fate of organochlorine

pesticides in soils and terrestrial biota of “Los Padres” pond watershed, Argentina. Environmental Pollution 105:91-99

Miglioranza K.S.B., González Sagrario M.A., Aizpún de Moreno J.E., Moreno V.J., Escalante A.H., Osterrieth M.L. (2001) Agricultural soils as a potential source of input of organochlorine pesticides into a nearby pond. Environmental Sciences and Pollutant Research 4:250–256.

Miglioranza K.S.B., Aizpún de Moreno J.E., Moreno V.J. (2003a). Dynamics of organochlorine pesticides in soils from a southeastern region of Argentina. Environmental Toxicology and Chemistry 4:591-599

Miglioranza K.S.B., Aizpún de Moreno J.E., Moreno V.J. (2003b). Trends in Soil Science: Organochlorine Pesticides in Argentinean Soils. Journal of Soils & Sediments 4:264-265.

Miglioranza K.S.B., Aizpún de Moreno J.E., Moreno V.J. (2004). Organochlorine pesticides sequestered in the aquatic macrophyte *Schoenoplectus californicus* (C.A. Meyer) Sojak froma shallow lake in Argentina. Water Research 38:1765–1772.

Miglioranza K.S.B., Gonzalez M., Ondarza P.M., Shimabukuro V.M., Isla F.I., Fillmann G., Aizpún de Moreno J.E., Moreno V.J. (2013). Assessment of Argentinean Patagonia pollution: PBDEs, OCPs and PCBs in different matrices from the Río Negro basin. Science of the Total Environment 452-453:275-85.

Mitchell J.A., Cain R.B. (1996) Rapid onset of the accelerated degradation of dicarboximide fungicides in a UK soil with a long history of agrochemical exclusion. Pesticide Science 48:1-11.

Montoya J.C., Costa J.L., Liedl R., Bedmar F., Daniel P. (2006). Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. Geoderma 137:161–173.

Morel-Chevillet C., Parekh N.S., Pautrel D., Fournier J. (1996) Cross-enhancement of carbofuran biodegradation in soil samples previously treated with carbamate pesticides. Soil Biology & Biochemistry 28:1767–1776.

Nie S., Emory S.R. (1997). Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. Science 275:1102-1106.

Nikolelis D.P., Simantiraki M.G., Christina G., Siontorou C.G., Toth K. (2005). Flow injection analysis of carbofuran in foods using air stable lipid film based acetylcholinesterase biosensor. Analytica Chimica Acta 537: 169–177.

Nistor C., Christensen J., Ocio N., Norgaard L., Emmeus J. (2004) Multivariate analysis to separate the signal given by cross-reactants in immunoassay with sample matrix dilution. Analytical and Bioanalytical Chemistry 380: 898-907.

Okada E., Costa J.L., Bedmar, F. (2016). Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. Geoderma 263:78-85.

Ordanza, P.M., Gonzalez M., Fillmann G., Miglioranza K.S.B. (2011). Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine compound levels in brown trout (Salmo trutta) from Andean Patagonia, Argentina. Chemosphere 83:1597-1602.

Ordanza P.M., Gonzalez M., Fillmann G., Miglioranza K.S.B. (2014). PBDEs, PCBs and organochlorine pesticides distribution in edible fish from Negro River basin, Argentinean Patagonia. Chemosphere 94:135-142.

Patel P.D. (2002). Biosensors for measurement of analytes implicated in food safety: a review. Trends in Analytical Chemistry 21:96-115.

Peltzer P.M., Lajmanovich R.C., Sánchez-Hernández J.C., Cabagna M., Attademo A.M., Basso A. (2008). Effects of agricultural pond eutrophication on survival and health status of *Scinax nasicus* tadpoles. Ecotoxicology and Environmental Safety 70:185–197.

Pérez F., Hujer A.M., Hujer K.M., Decker B. K., Rather P. N., Bonomo R. A. (2007). Global challenge of multidrug-resistant *Acinetobacter baumannii*. Antimicrobial Agents and Chemotherapy 51:3471-3484.

Peruzzo P.J., Porta A.A., Ronco A.E. (2008). Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with

direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina.Environmental Pollution 156:61-66.

Pereyra M.A., Mantecón J.D., Barassi C.A. (1998). Persistence of lindane and heptachlor in a representative soil from Balcarce, Argentina, under natural environmental conditions. Journal of Environmental Biology 19: 1-7.

Pessagno R.C., Torres Sánchez R.M., dos Santos Afonso M. (2008). Glyphosate behavior at soil and mineral water interfaces. Environmental Pollution 153:53-59.

Pogacnik L., Franko M. (1999). Determination of organophosphate and carbamate pesticides in spiked samples of tap water and fruit juices by a biosensor with photothermal detection. Biosensors & Bioelectronics 14:569-578.

Portela S., Andriulo A., Nasal C., Mary B., Jobbágy E. (2006). Fertilizer vs. organic matter contributions to nitrogen leaching in cropping systems of the Pampas: ^{15}N application in field. Plant and Soil 289:265-277

Porfiri C., Montoya J.C., Koskinen W.C., Azcarate M.P. (2015). Adsorption and transport of imazapyr through intact soil columns taken from two soils under two tillage systems. Geoderma 251:1-9.

Pratt J.R., Melendez A.E., Barreiro R., Bowers N.J. (1997). Predicting the ecological effects of herbicides. Ecological Applications 7:1117-1124.

Queffelec A.L., Boisdé F., Laure J.P., Haelters J.P., Corbel B. Thouvenot D.,Nodet P. Development of an Immunoassay (ELISA) for the Quantification of Thiram in Lettuce. 2001. J. Agric. Food Chem. 49: 1675.

Querejeta J.I., Egerton-Warburton L.M., Allen M.F. (2009) Topographic position modulates the mycorrhizal response of oak trees to interannual rainfall variability. Ecology 90:649–662.

Rand G.M., Wells P.G., McCarty, L.S. (1995). Introduction to aquatic toxicology. In Rand G.M. (ed). Fundamentals of aquatic toxicology: Effects, environmental fate and risk assessment. Second edition. Taylor and Francis, Washington, D.C., United States of America. pp. 3-67.

Rampoldi E.A., Hang S., Barriuso E. 2014. ^{14}C-Glyphosate behavior in relationship to pedoclimatic conditions and crop sequence. Journal of Environmental Quality 43:558-567.

Rimsky-Korsakov,E., Rubio G., Lavado, R.S. (2004). Potential nitrate losses under different agricultural practices in the Pampas Region, Argentina. Agricultutal and Water Management 65:83-94.

Rodriguez E.M. (2006). Biomarcadores en fauna acuática: estudios de campo y de laboratorio, en un contexto ecotoxicológico. En: Mudr, M.D. & Carballo, M.A. (Eds). Genética Toxicológica. De Los Cuatro Vientos. Buenos Aires, Argentina. pp. 459-479.

Rosenbaum E.A., Dusboscq L., Soleño, J., Montagna C.M., Ferrari A., Venturino A. (2012). Response of biomarkers in amphibian larvae to *in situ* exposure in a fruit-producing region in North Patagonia, Argentina. Environmental Toxicology and Chemistry, 31:2311–2317.

Rovedatti M.G., Castané P.M., Topalián ML., Salibián A. (2001). Monitoring of organochlorine and organophosphorus pesticides in the water of the Reconquista River. In Persistent Organick Pollutants (POPs) in Eastern and Western South American Countries. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 185:1-33.

Salvio C., Lopez A.N., Manetti P.L., Clemente N.L. (2011). Effects of granulated baits on meso and macrofauna in soybean soil system. Journal of Environmental Biology 32:793-9.

Salvio C., Manetti P.L., Clemente N.L., López A.N. (2013). Acción de los cebas granulado sobre los invertebrados edáficos. Ciencia del Suelo 31:165-174.

Sanvicens N., Pichon V., Hennion M.C., Marco M.P. (2003). Preparation of antibodies and development of an enzyme-linked immunosorbent assay for determination of dealkylated hydroxytriazines. Journal of Agricultural and Food Chemistry 51:156-164.

Sasal M.C., Andriulo A.E., Wilson M.G., Portela S.I. (2010). Pérdidas de glifosato por drenaje y escurrimiento en Molisoles

bajo siembra directa. Información Tecnológica 2:135-142.

Sasal M.C., Demonte L., Cislaghi A., Gabioud E., Oszust J., Wilson M., Michlig N., Beldoménico H., Repetti M.R. (2015). Glyphosate loss by runoff and its relationship with fhosphorus fertilization. Journal of Agricultural and Food Chemistry 63:4444–4448

Senseman S.A (2007). Herbicide Hanbook. 9ª ed. Weed Sci. Soc. of Am., Lawrence, KS, EUA, 458 p. Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria, Argentina. Proyecto de norma de prohibición de endosulfán. http://www.senasa.gov.ar/contenido.php?to= n&in=1501&io=17737. Consulta Julio 2012.

Self Insurance Institute of America (2014). www.siia.org/national/ Consulta Noviembre 2015.

Singh B.K., Walker A. (2006). Microbial degradation of organophosphorus compounds. FEMS Microbiology Reviews. 30: 428-471.

Singh B.K., Walker A., Morgan J.A.W., Wright D.J. (2003). Effect of soil pH on the biodegradation of chlorpyrifos and isolation of a chlorpyrifos-degrading bacterium. Applied and Environmental Microbiology 69: 5198-5206.

United States Environmental Protection Agency (2002). Drinking Water Contaminants. National Primary Drinking Water Regulations: Cincinnati, OH,. www.epa.gov/safewater/mcl.html. Consulta Noviembre 2015.

United States Environmental Protection Agency (1986). Quality criteria for water 1986. EPA 440/5-86-001. Office of Water Regulations and Standard, Washington, DC.

Van Genuchten M Th., Wierenga P J. (1976). Mass Transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. Soil Science Society of America Journal 40:473- 480.

Vercellino M., Gómez M.A. (2013). Denitrifying capacity of rhizobial strains of Argentine soils and herbicide sensitivity. Annals of Microbiology 63:1563-1570.

Wang-Hsien D., Chi-Hung L., Shiow-Ping Y. Analysis of chlorophenoxy acid herbicides in water by large-volume on-line derivatization and gas chromatography-mass spectrometry. 2000. Journal of Chromatography A 896:111-116.

Wagenet R.J., Hutson J.L. (1989). An overview of LEACHM: A Process based model of water and solute movement, transformations, plants uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Chapter 19. Cornell University, Ithaca, New York.

Warton B., Matthiessen J.N., Shackleton M.A. (2002) Cross degradation enhanced biodegradation of isothiocyanates in soils previously treated with metham sodium. Soil Biology and Biochemistry 35:1123–1127.

WHO, 2003. Informe sobre la salud en el mundo. http://www.who.int/whr/2003/en/. Consulta Noviembre 2015

Zabaloy M.C., Gómez M.A. (2005). Diversity of rhizobia isolated from an agricultural soil in Argentina based on carbon utilization and effects of herbicides on growth. Biology Fertility Soils 42: 83-88.

Zabaloy M.C., Gómez M.A. (2008). Microbial respiration in soils of the Argentine Pampas after metsulfuron methyl, 2,4□D, and glyphosate treatments. Communications in Soil Science and Plant Analysis 39:370-385.

Zabaloy M.C., Garland J.L., Gomez M.A. (2010). Assessment of the impact of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on indigenous herbicide-degrading bacteria and microbial community function in an agricultural soil. Applied Soil Ecology 46: 240-246.

Zabaloy M.C., Gómez E., Garland J.L., Gómez M.A. (2012). Assessment of microbial community function and structure in soil microcosms exposed to glyphosate. Applied Soil Ecology 61: 333-339.

Zanini G.P., Maneiro C., Waiman C., Galantini J.A., Rosell R.A. (2009). Adsorption of metsulfuron-methyl on soils under no-till system in semiarid Pampean Region, Argentina. Geoderma 149:110-115.